

(19) JAPAN PATENT OFFICE

(12) UNEXAMINED PATENT PUBLICATION (A)

(11) Publication number : 2002-049155

(43) Date of publication of application : 15.02.2002

(51) Int.Cl.	FI
G03F 7/039	G03F 7/039
C08K 5/00	C08K 5/00
C08L 101/00	C08L 101/00
G03F 7/004	G03F 7/004

Request for Examination: not requested

Number of Claims: 7

(65 pages in total)

(21) Application number : 2000-233216 (71) Applicant : FUJI
PHOTO
FILM CO
LTD

(22) Date of filing : 01.08.2000 (72) Inventor : KODAMA
KUNIHICO
AOSO
TOSHIKI

(54) RESIST COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electron beam or X-ray resist composition having high sensitivity and high resolving power, excellent in PCD and capable of giving a pattern profile excellent in rectangularity.

SOLUTION: In the positive type electron beam or X-ray resist composition containing (a) a compound which generates an acid when irradiated with electron beams or X-rays and (b) a resin having a group which is decomposed by the action of the acid and increases solubility in an alkali developing solution, the compound (a) contains a specified sulfonic ester and a specified onium sulfonate.

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A positive type electron beam or X-ray resist composition comprising

(a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray, and

(b) a resin having a group which is decomposed by an action of an acid and increases solubility in an alkali developing solution,

wherein said (a) compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray is characterized by comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[Claim 2] The positive type electron beam or X-ray resist composition as claimed in claim 1, which is characterized by further comprising (c) a low molecular dissolution-inhibiting compound of not more than 3000 of molecular weight which has a group decomposable by an acid and increases solubility rate in an alkali developing solution by an action of an acid.

[Claim 3] A positive type electron beam or X-ray resist composition comprising

(a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray,

(c) a low molecular dissolution-inhibiting compound of not more than 3000 of molecular weight which has a group decomposable by an acid and increases solubility rate in an alkali developing solution by an action of an acid, and

(d) a resin insoluble to water but soluble to an alkali developing solution, wherein said (a) compound which generates an acid by being irradiated with

electron beams or X-ray is characterized by comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[Claim 4] A negative type electron beam or X-ray resist composition comprising

(a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray,

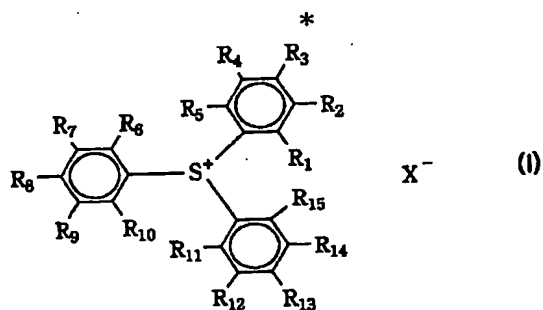
(d) a resin insoluble to water but soluble to an alkali developing solution, and

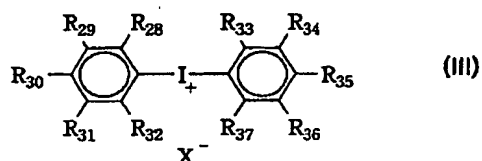
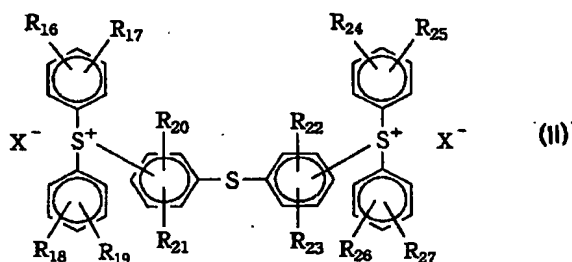
(e) a crosslinking agent which crosslinks above described resin by an action of an acid,

wherein said (a) compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray is characterized by comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[Claim 5] The electron beam or X-ray resist composition as claimed in any of from claim 1 to 4, wherein (a2) onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate comprises at least one compound represented by the following general formula from (I) to (III):

(Chemical Formula 1)





wherein, in the formulas, R_1 to R_{37} , which are the same or different, each represents a hydrogen atom, a straight-chain, branched or cyclic alkyl group, a straight-chain, branched or cyclic alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom or $-S-R_{38}$ group; R_{38} represents a straight-chain, branched or cyclic alkyl group or an aryl group; two or more selected from the group of from R_1 to R_{15} , from R_{16} to R_{27} and from R_{28} to R_{37} may combine to form a ring containing one or not less than two selected from the group of a single bond, a carbon atom, an oxygen atom, a sulfur atom and a nitrogen atom; and X^- represents an anion of a straight-chain, branched or cyclic alkyl sulfonic acid which may have substituent, an anion of an aryl sulfonic acid which may have substituent and an anion of a camphor sulfonic acid.

[Claim 6] The electron beam or X-ray resist composition as claimed in claim 5, wherein above described X^- is an anion containing a fluorine atom.

[Claim 7] The electron beam or X-ray resist composition as claimed in any of from claim 1 to 3 and from 5 to 6, wherein (J) a cationic polymerizable compound is further contained.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Pertains]

The present invention relates to an electron beam or X-ray resist composition, and to an electron beam or X-ray resist composition which is excellent in pattern profile obtained by being irradiated with electron beams or X-ray. PCD (Post Coating Delay) stability, which is used in the description hereinafter, is defined as a stability of coated film placed under high vacuum atmosphere in an electron beam irradiation device after a resist composition is coated on a silicon wafer.

[0002]

[Prior Art]

As a resist for forming a pattern to manufacture electronic devices such as a semiconductor device, a magnetic bubble memory, an integrated circuit and the like, an electron beam or X-ray resist is paid attention.

[0003] In the case of electron beam resist, however, since incident electrons have charge and interact with atomic nuclei and electrons of the material consisting a resist, the incident electron beams entered into the resist film are inevitably scattered. Due to the scattering, the irradiated area at the irradiated part results wider at the bottom face of the resist film than at the surface thereof. This result causes problems in pattern profiling; in the case of positive type resist, formed is a pattern profile called as inverse tapered shape, on the contrary, in the case of negative type resist, formed is a pattern profile called as tapered shape.

[0004] Moreover, there is a problem that, if being irradiated with beams of focused diameter to resolve a fine pattern, the irradiated area is broaden due to this scattering and the resolution power is deteriorated. Furthermore, the

conventional resists are so low in their sensitivity that the throughput in manufacturing an integrated circuit becomes a problem. From the views of those problems, a resist of which sensitivity is far higher than that of the conventional electron beam or X-ray resist is desired. Thus, when the conventional KrF excimer laser resist is subjected by itself to patterning irradiation by electron beam, it seldom provides satisfactory result in performance such as sensitivity, resolution power, pattern profile and the like. Besides, since the stability over time (PCD) under a high vacuum atmosphere in an electron beam irradiation device is also deteriorated, there is a problem of the change of pattern dimensions which has never happened in the conventional ultra violet resists. In addition, the next-generation X-ray resist, when using the conventional KrF excimer laser resist, has big problems in sensitivity and resolution power.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

The object of the present invention is to provide an electron beam or X-ray resist composition having high sensitivity and high resolution power, being excellent in PCD and being able to provide a pattern profile excellent in rectangularity.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

According to the present invention, an electron beam and X-ray resist composition described hereinafter is provided to achieve the above described object of the present invention.

[0007] (1) A positive type electron beam or X-ray resist composition comprising
(a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams

or X-ray, and

(b) a resin having a group which is decomposed by an action of an acid and increases solubility in an alkali developing solution, wherein said (a) compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray is characterized by comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[0008] (2) The positive type electron beam or X-ray resist composition as afore-described in (1), which is characterized by further comprising (c) a low molecular dissolution-inhibiting compound of not more than 3000 of molecular weight which has a group decomposable by an acid and increases solubility rate in an alkali developing solution by an action of an acid.

[0009] (3) A positive type electron beam or X-ray resist composition comprising (a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray,

(c) a low molecular dissolution-inhibiting compound of not more than 3000 of molecular weight which has a group decomposable by an acid and increases solubility rate in an alkali developing solution by an action of an acid, and

(d) a resin insoluble to water but soluble to an alkali developing solution, wherein said (a) compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray is characterized by comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[0010] (4) A negative type electron beam or X-ray resist composition comprising

(a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray,

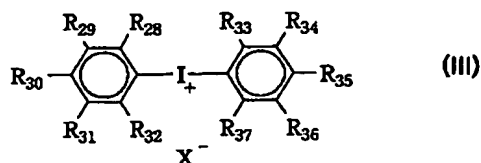
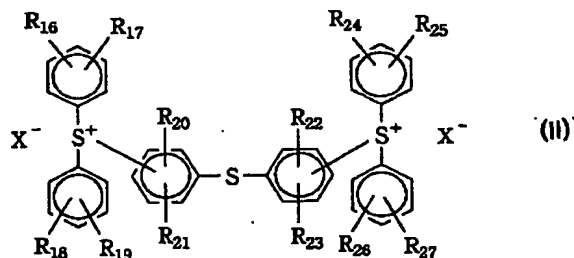
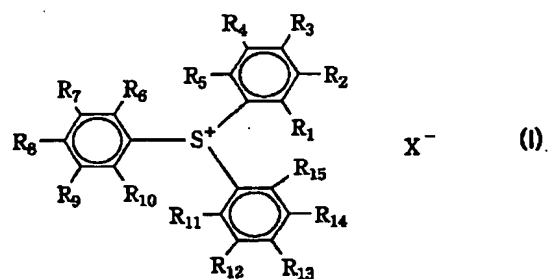
(d) a resin insoluble to water but soluble to an alkali developing solution, and

(e) a crosslinking agent which crosslinks above mentioned resin by an action of an acid, wherein said (a) compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray is characterized by comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[0011] (5) An electron beam or X-ray resist composition as afore-described in any of from (1) to (4), wherein (a2) onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate comprises at least one compound represented by the following general formula from (I) to (III):

[0012]

(Chemical Formula 2)



[0013] wherein, in the formulas, R_1 to R_{37} , which are the same or different, each represents a hydrogen atom, a straight-chain, branched or cyclic alkyl group, a straight-chain, branched or cyclic alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom or $-S-R_{38}$ group; R_{38} represents a straight-chain, branched or cyclic alkyl group or an aryl group; two or more selected from the group of from R_1 to R_{15} , from R_{16} to R_{27} and from R_{28} to R_{37} may combine to form a ring containing one or not less than two selected from the group of a single bond, a carbon atom, an oxygen atom, a sulfur atom and a nitrogen atom; and X^- represents an anion of a straight-chain, branched or cyclic alkyl sulfonic acid which may have substituent, an anion of an aryl sulfonic acid which may have substituent and an anion of a camphor sulfonic acid.

[0014] (6) The electron beam or X-ray resist composition as afore-described in (5), wherein above described X^- is an anion containing a fluorine atom.

(7) The electron beam or X-ray resist composition as above described in any of from (1) to (3) and from (5) to (6), wherein (J) a cationic polymerizable compound is further contained.

[0015]

[Mode for Carrying out the Invention]

The electron beam or X-ray resist composition of the present invention is described in detail as follows.

(a) A compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray (, which may be called as a “component (a)” hereinafter,).

The component (a) is a compound comprising (a1) at least one sulfonic ester of N-hydroxyimide and (a2) at least one onium sulfonate selected from the

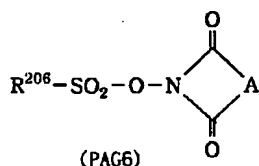
group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[0016] (a1) A sulfonic ester of N-hydroxyimide

The sulfonic ester of N-hydroxyimide includes a compound represented by the following general formula (PAG6).

[0017]

(Chemical Formula 3)



[0018] R^{206} represents a straight-chain, branched or cyclic alkyl group which may have substituent, an aralkyl group which may be substituted, a substituted or non-substituted aryl group and a camphor group. A represents a straight-chain or branched alkylene group which may have substituent, a monocyclic or polycyclic alkylene group which may have substituent and hetero atom, a straight-chain or branched alkenylene group which may be substituted, a monocyclic or polycyclic alkenylene group which may be substituted and have hetero atom, an alylene group which may be substituted and an aralkylene group which may be substituted.

[0019] The straight-chain, branched or cyclic alkyl group of R^{206} includes a straight-chain or branched alkyl group having from 1 to 20 of carbon atoms such as methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, sec-butyl group, t-butyl group, hexyl group and octyl group; and a cyclic alkyl group such as cyclopropyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group and the like. A preferable substituent of the alkyl group includes an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom and

the like.

[0020] The aralkyl group of R^{206} includes an aralkyl group having from 7 to 12 of carbon atoms such as benzyl group and phenethyl group. A preferable substituent of the aralkyl group includes a lower alkyl group having from 1 to 4 of carbon atoms, a lower alkoxy group having from 1 to 4 of carbon atoms, a nitro group, an acetylamino group, a halogen atom and the like. The aryl group of R^{206} includes a phenyl group, a naphthyl group and an anthranil group.

[0021] The alkylene group of A includes a straight-chain or branched alkylene group having from 1 to 10 of carbon atoms, or a monocyclic or polycyclic alkylene group which may have hetero atom. The straight-chain or branched alkylene group includes methylene group, ethylene group, a propylene group, an octylene group or the like. A preferable substituent of the alkylene group includes an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, an acetylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group and an alkoxycarbonyl group.

[0022] The alkoxy group includes an alkoxy group having from 1 to 20 of carbon atoms such as methoxy group, ethoxy group, propoxy group, isopropoxy group, n-butoxy group, isobutoxy group, sec-butoxy group, t-butoxy group, octyloxy group, dodecyloxy group and the like; or an alkoxy group having substituent such as ethoxyethoxy group and the like. The acyl group includes an acetyl group, a propionyl group, a benzoyl group and the like. The acetylamino group includes an acetylamino group, a propionylamino group, a benzoylamino group and the like. The sulfonylamino group includes a sulfonylamino group having from 1 to 4 of carbon atoms such as methanesulfonylamino group, ethanesulfonylamino group and the like; and a substituted or non-substituted

benzenesulfonylamino group such as p-toluenesulfonylamino group. The aryl group includes a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group and the like. The alkoxycarbonyl group includes an alkoxycarbonyl group having from 2 to 20 of carbon atoms such as methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, ethoxyethoxycarbonyl group, octyloxycarbonyl group, dodecyloxycarbonyl group and the like. The halogen atom includes a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and an iodine atom.

[0023] The cyclic alkylene group includes a monocyclic cycloalkylene group having from 4 to 8 of carbon atoms such as cyclopentylene group, cyclohexylene group and the like; and a polycyclic cycloalkylene group having from 5 to 15 of carbon atoms such as 7-oxabicyclo[2,2,1]heptylene group and the like. A preferable substituent of the cycloalkylene group includes an alkyl group having from 1 to 4 of carbon atoms, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, an acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group and an alkoxycarbonyl group. The definition of the alkoxy group, the acyl group, the nitro group, the acylamino group, the sulfonylamino group, the aryl group and the alkoxycarbonyl group which are described here, is same to that of those described above. The halogen atom includes a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and an iodine atom.

[0024] The alylene group includes a phenylene group, a naphthylene group and the like. A preferable substituent of the alylene group includes an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, an acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group and an alkoxycarbonyl group. The definition of the alkyl group, the cycloalkyl group, the alkoxy group, the acyl group, the formyl group, the nitro group, the

acylamino group, the sulfonylamino group, the aryl group and the alkoxy carbonyl group which are described here, is same to that of those described above. The halogen atom includes a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and an iodine atom.

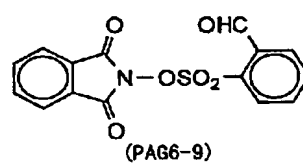
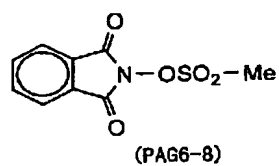
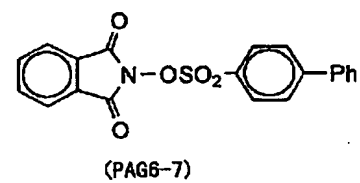
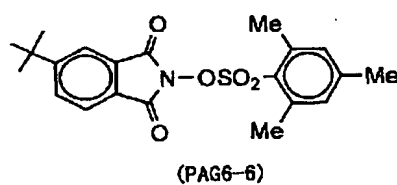
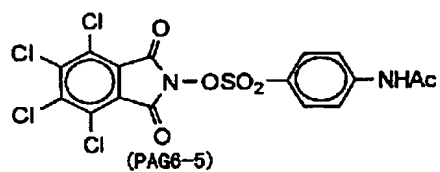
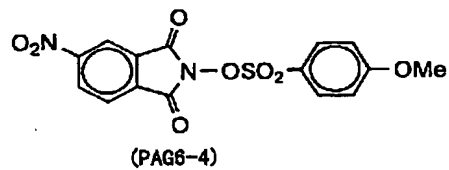
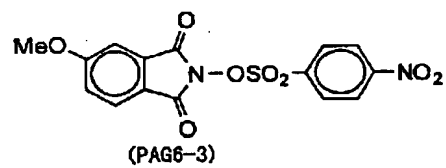
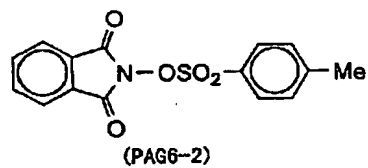
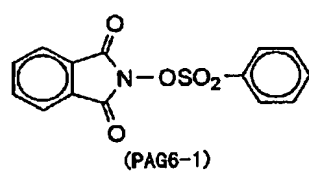
[0025] The alkenylene group includes an alkenylene group having from 2 to 4 of carbon atoms which, for example, includes an ethenylene group, a butenylene group and the like; a preferable substituent of the alkenylene group includes an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a formyl group, a nitro group, an acylamino group, a sulfonylamino group, a halogen atom, an aryl group and an alkoxy carbonyl group and the like. The definition of the alkyl group, the cycloalkyl group, the alkoxy group, the acyl group, the formyl group, the nitro group, the acylamino group, the sulfonylamino group, the aryl group and the alkoxy carbonyl group which are described here, is same to that of those described above. The halogen atom includes a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and an iodine atom.

[0026] The cyclic alkenylene group includes a monocyclic cycloalkenylene group having from 4 to 8 of carbon atoms such as cyclopentenylene group, cyclohexenylene group and the like; and a polycyclic cycloalkenylene group having from 5 to 15 of carbon atoms such as 7-oxabicyclo[2,2,1]heptenylene group, norbornenylene group and the like. The aralkylene group includes a thrylene group, a xylylene group and the like; and a substituent for the group includes those which are included for the alylene group.

[0027] As the specific example, following compounds are included, but should not be construed as being limited thereto.

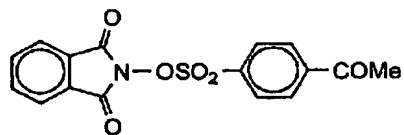
[0028]

(Chemical Formula 4)

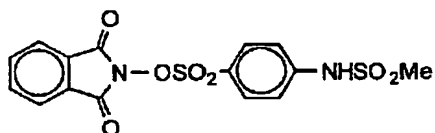


[0029]

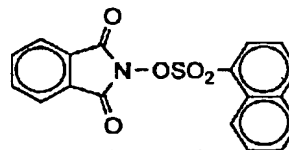
(Chemical Formula 5)



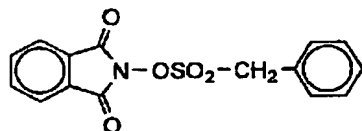
(PAG6-10)



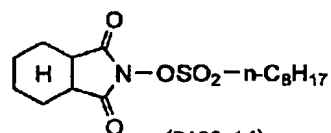
(PAG6-11)



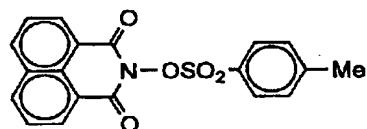
(PAG6-12)



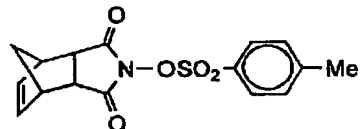
(PAG6-13)



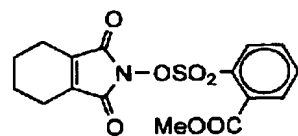
(PAG6-14)



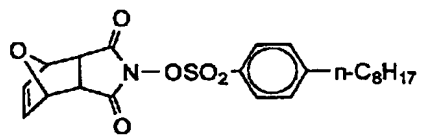
(PAG6-15)



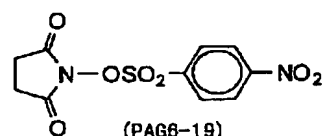
(PAG6-16)



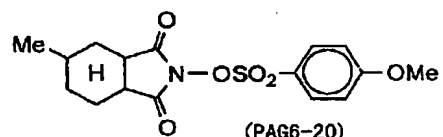
(PAG6-17)



(PAG6-18)



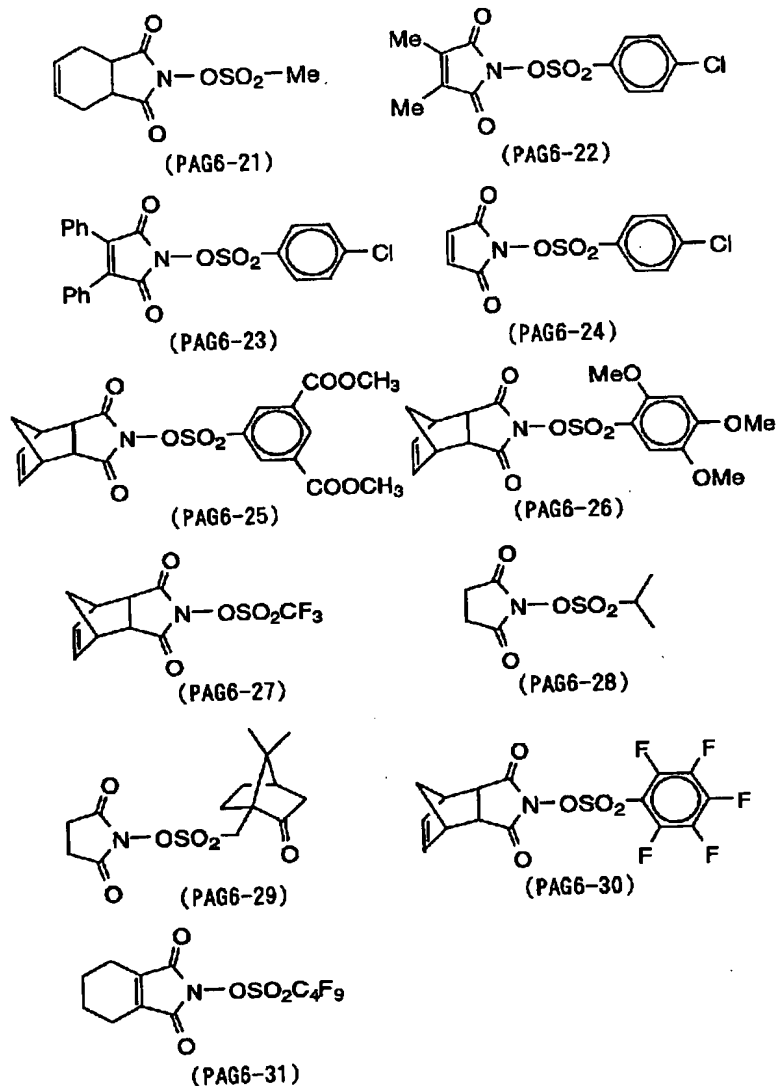
(PAG6-19)



(PAG6-20)

[0030]

(Chemical Formula 6)



[0031] (a2) An onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate

The component (a2) is a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray and comprises of an onium sulfonate selected from the group of sulfonium sulfonate and iodonium sulfonate.

[0032] The component (a2) includes a compound represented by a formula (PAG3) or (PAG4) which will be mentioned hereinafter. More preferably, the component is a compound represented by the above described general formulas of from (I) to (III).

[0033] In the above described general formulas of from (I) to (III) which represent the component (a2), the straight-chain or branched alkyl group of from R_1 to R_{38} includes a group having from 1 to 4 of carbon atoms which may have substituent, such as methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, sec-butyl group and t-butyl group. The cyclic alkyl group includes a group having from 3 to 8 of carbon atoms which may have substituent, such as cyclopropyl group, cyclopentyl group and cyclohexyl group.

[0034] The straight-chain or branched alkoxy group of from R_1 to R_{37} includes, for example, a group having from 1 to 4 of carbon atoms such as methoxy group, ethoxy group, hydroxyethoxy group, propoxy group, n-butoxy group, iso-butoxy group, sec-butoxy group and t-butoxy group. The cyclic alkoxy group includes a cyclopentyloxy group, for example, cyclopentyloxy group and cyclohexyloxy group.

[0035] The halogen atom of from R_1 to R_{37} includes a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and an iodine atom. The aryl group of R_{38} includes, for example, a group having from 6 to 14 of carbon atoms which may have substituent, such as phenyl group, tolyl group, methoxyphenyl group and naphthyl group.

[0036] The substituents mentioned above preferably include an alkoxy group having from 1 to 4 of carbon atoms, a halogen atom (fluorine atom, chlorine atom and iodine atom), an aryl group having from 6 to 10 of carbon atoms, an

alkenyl group having from 2 to 6 of carbon atoms, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group and the like.

[0037] The ring which is formed by combining not less than two selected from the group of from R_1 to R_{15} , from R_{16} to R_{27} and from R_{28} to R_{37} and contains one or not less than two kinds selected from the group of a single bond, a carbon atom, an oxygen atom, a sulfur atom and a nitrogen atom, includes, for example, furan ring, dihydrofuran ring, pyran ring, trihydropyran ring, thiophene ring, pyrrole ring and the like.

[0038] In the general formulas of from (I) to (III), X^- represents an anion of a straight-chain, branched or cyclic alkyl sulfonic acid which may have substituent, an anion of an aryl sulfonic acid which may have substituent and an anion of a camphor sulfonic acid; and preferably represents above described anion having fluorine atom.

[0039] The substituents mentioned above preferably include an alkyl group which may be branched or cyclic, an alkoxy group which may be branched or cyclic, an acyl group, an acyloxy group, a sulfonyl group, a sulfonyloxy group, a sulfonylamino group, an aryl group, an aralkyl group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, a hydroxyl group, a halogen atom, a cyano group and the like.

[0040] The anion having a fluorine atom includes an anion of a benzenesulfonic acid, a naphthalenesulfonic acid, an anthracenesulfonic acid or the like, each of which has at least one kind selected from the group of an alkyl group substituted with at least one fluorine atom at least one fluorine atom, which may be branched or cyclic; an alkoxy group substituted with at least one fluorine atom, which may be branched or cyclic; an acyl group substituted with at least one fluorine atom, an acyloxy group substituted with at least one fluorine atom, a sulfonyl group

substituted with at least one fluorine atom, a sulfonyloxy group substituted with at least one fluorine atom, a sulfonylamino group substituted with at least one fluorine atom, an aryl group substituted with at least one fluorine atom, an alkyl group substituted with at least one fluorine atom and an alkoxycarbonyl group substituted with at least one fluorine atom.

[0041] Above described straight-chain, branched or cyclic alkyl group is preferably a group having from 1 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 25 of fluorine atoms. Specifically included are a fluoromethyl group, a difluoromethyl group, a trifluoromethyl group, a pentafluoroethyl group, a 2,2,2-trifluoroethyl group, a heptafluoropropyl group, a heptafluoroisopropyl group, a perfluorobutyl group, a perfluorooctyl group, a perfluorododecyl group, a perfluorocyclohexyl group and the like. Among of them, preferable is a perfluoroalkyl group having from 1 to 4 of carbon atoms, all of which are substituted with fluorine atoms.

[0042] Above described straight-chain, branched or cyclic alkoxy group is preferably a group having from 1 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 25 of fluorine atoms. Specifically included are a trifluoromethoxy group, a pentafluoroethoxy group, a heptafluoroisopropoxy group, a perfluorobutoxy group, a perfluorooctyloxy group, a perfluorododecyloxy group, a perfluorocyclohexyloxy group and the like. Among of them, preferable is a perfluoroalkoxy group having from 1 to 4 of carbon atoms all of which are substituted with fluorine atoms.

[0043] Above described acyl group is preferably a group having from 2 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 23 of fluorine atoms. Specifically included are a trifluoroacetyl group, a fluoroacetyl group, a

pentafloropropionyl group, a pentaflorobenzoyl group and the like.

[0044] Above described acyloxy group is preferably a group having from 2 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 23 of fluorine atoms. Specifically included are a trifloroacetoxo group, a floroacetoxo group, a pentafloropropionyloxy group, a pentaflorobenzoyloxy group and the like.

[0045] Above described alkyl- or aryl-sulfonyl group is preferably a group having from 1 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 25 of fluorine atoms. Specifically included are a trifloromethanesulfonyl group, a pentafloroethanesulfonyl group, a perflorobutanesulfonyl group, a perflorooctanesulfonyl group, a pentaflorobenzenesulfonyl group, a 4-trifloromethylbenzenesulfonyl group and the like.

[0046] Above described alkyl- or aryl-sulfonyloxy group is preferably a group having from 1 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 25 of fluorine atoms. Specifically included are a trifloromethanesulfonyloxy, a perflorobutanesulfonyloxy group, a 4-trifloromethylbenzenesulfonyloxy group and the like.

[0047] Above described alkyl- or aryl-sulfonylamino group is preferably a group having from 1 to 12 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 25 of fluorine atoms. Specifically included are a trifloromethanesulfonylamino group, a perflorobutanesulfonylamino group, a perflorooctanesulfonylamino group, a pentaflorobenzenesulfonylamino group and the like.

[0048] Above described aryl group is preferably a group having from 6 to 14 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 9 of fluorine atoms. Specifically included are a pentaflorophenyl group, a 4-trifloromethylphenyl

group, a heptafloronaphthyl group, a nonafloroanthranyl group, a 4-florophenyl group, a 2,4-diflorophenyl group and the like.

[0049] Above described aralkyl group is preferably a group having from 7 to 10 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 15 of fluorine atoms. Specifically included are a pentaflorophenylmethyl group, a pentaflorophenylethyl group, a perflorobenzyl group, a perflorophenethyl group and the like.

[0050] Above described alkoxycarbonyl group is preferably a group having from 2 to 13 of carbon atoms along with being substituted with from 1 to 25 of fluorine atoms. Specifically included are a trifloromethoxycarbonyl group, a pentafloroethoxycarbonyl group, a pentaflorophenoxycarbonyl group, a perflorobutoxycarbonyl group, a perflorooctyloxycarbonyl group and the like.

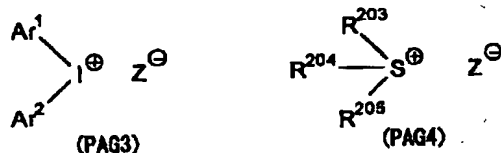
[0051] Most preferable X^- is anions of benzenesulfonic acid substituted with fluorine atom, among of them, the particularly preferable is an anion of pentafluorobenzenesulfonic acid.

[0052] Furthermore, above described benzenesulfonic acid, naphthalenesulfonic acid or anthracene sulfonic acid, each of which has fluorine contained substituent, may be further substituted with a straight-chain, branched or cyclic alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, a sulfonyl group, a sulfonyloxy group, a sulfonylamino group, an aryl group, an aralkyl group, an alkoxycarbonyl group (, of which carbon number range are same to that of the above described,), a halogen (,excluding fluorine,), a hydroxyl group, a nitro group and the like.

[0053] The formula (PAG3) or (PAG4) as component (a2) is exhibited as follows.

[0054]

(Chemical Formula 7)



[0055] In the formula, Ar¹ and Ar² respectively, independently represents a substituted or non-substituted aryl group. The preferable substituent includes an alkyl group, a haloalkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a hydroxy group, a mercapto group and a halogen atom. R²⁰³, R²⁰⁴ and R²⁰⁵ respectively, independently represent a substituted or non-substituted alkyl group and an aryl group. The preferable are an aryl group having from 6 to 14 of carbon atoms, an alkyl group having from 1 to 8 of carbon atoms and the substituted derivatives thereof. A preferable substituent for the aryl group is an alkoxy group having from 1 to 8 of carbon atoms, an alkyl group having from 1 to 8 of carbon atoms, a nitro group, a carboxyl group, a hydroxy group and a halogen atom; and that for the alkyl group is an alkoxy group having from 1 to 8 of carbon atoms, a carboxyl group and an alkoxycarbonyl group.

[0056] Z⁻ represents a counter anion which, for example, includes an alkanesulfonic acid which may be substituted, a perfluoroalkanesulfonic acid, a benzenesulfonic acid which may be substituted, a naphthalenesulfonic acid, an anthracenesulfonic acid, a comphorsulfonic acid and the like, but should not be construed as being limited thereto. The preferable are an alkanesulfonic acid, a perfluoroalkanesulfonic acid, an alkyl-substituted benzenesulfonic acid, a

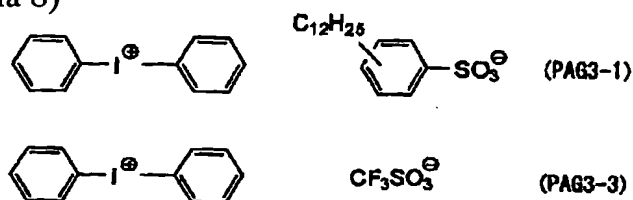
pentafluorobenzenesulfonic acid.

[0057] Moreover, two selected from the group of R^{203} , R^{204} and R^{205} , and Ar^1 and Ar^2 may bind through a respective single bond or substituent thereof.

[0058] The specific example of the formula (PAG3) or (PAG4) includes compounds represented as follows, but should not be construed as being limited thereto.

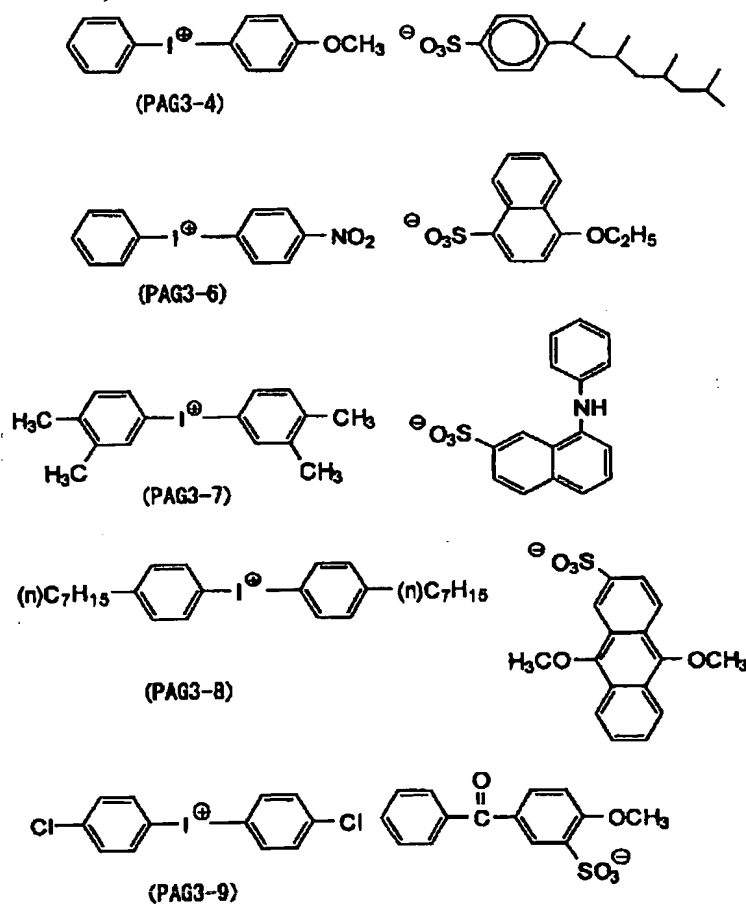
[0059]

(Chemical Formula 8)



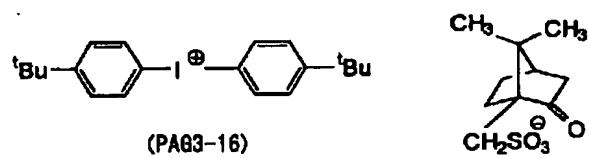
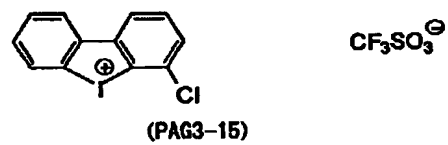
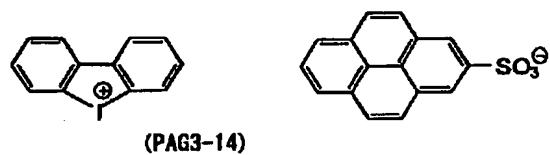
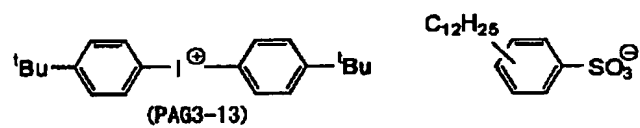
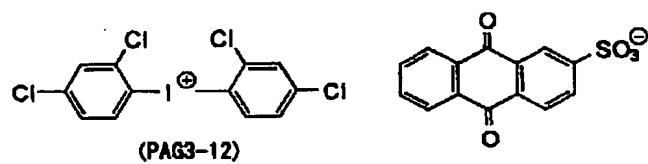
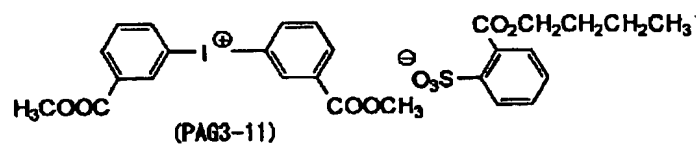
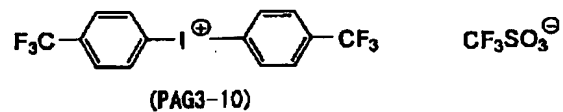
[0060]

(Chemical Formula 9)



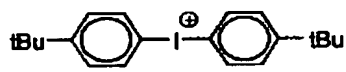
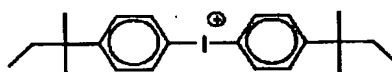
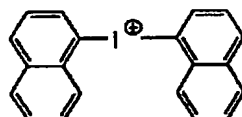
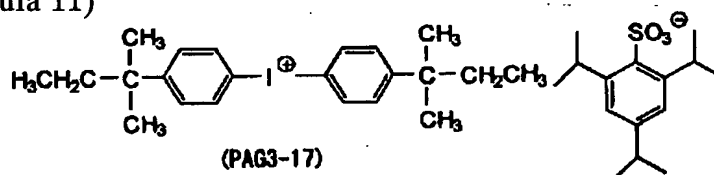
[0061]

(Chemical Formula 10)



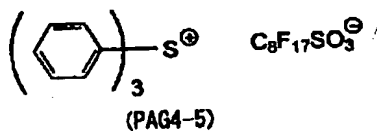
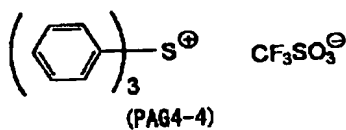
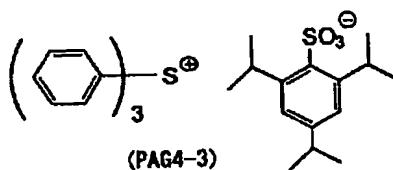
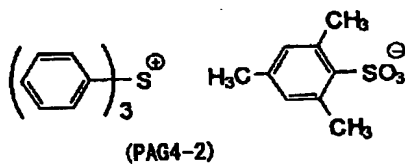
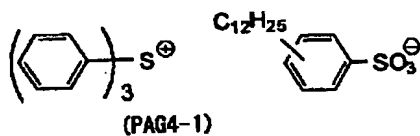
[0062]

(Chemical Formula 11)



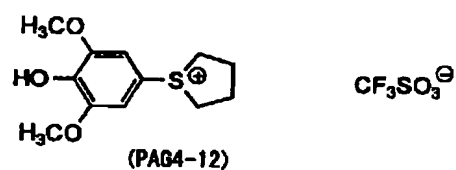
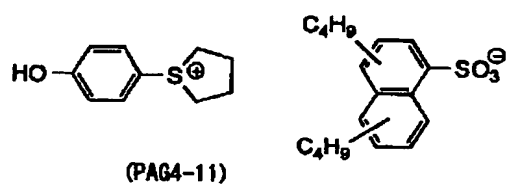
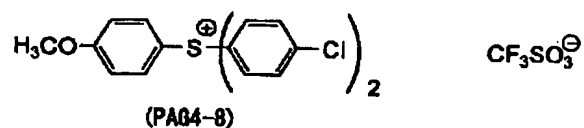
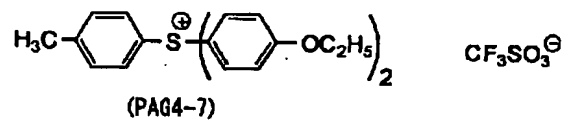
[0063]

(Chemical Formula 12)



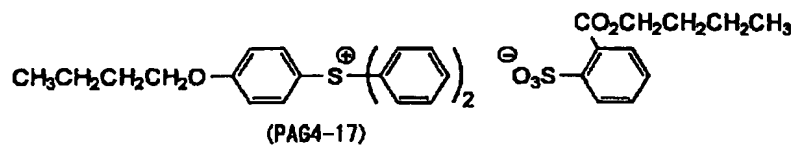
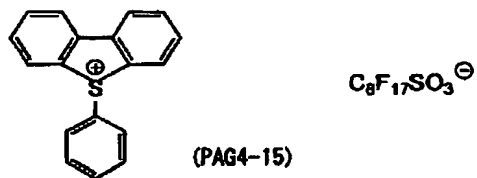
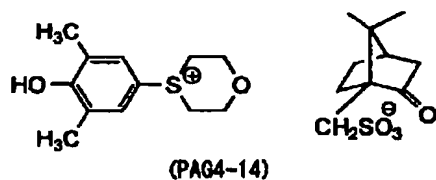
[0064]

(Chemical Formula 13)



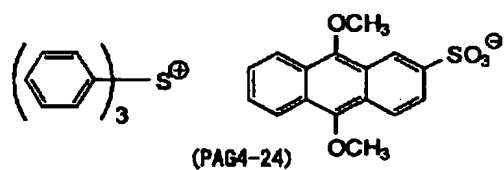
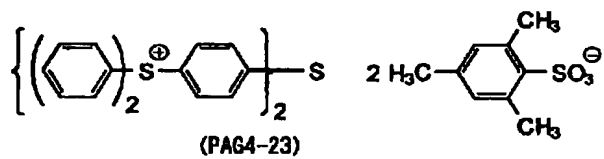
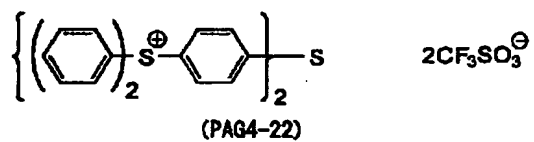
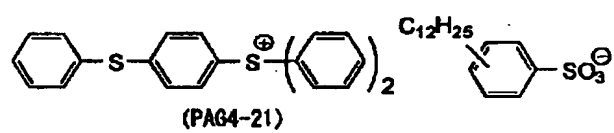
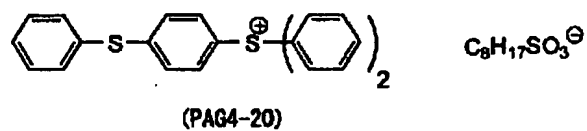
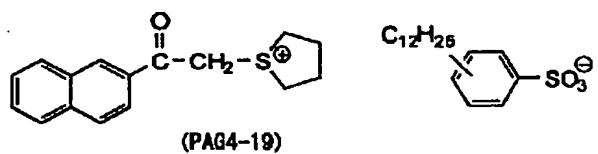
[0065]

(Chemical Formula 14)



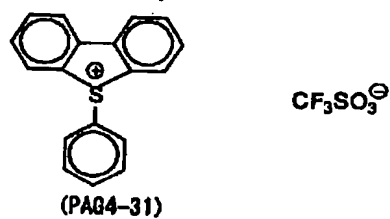
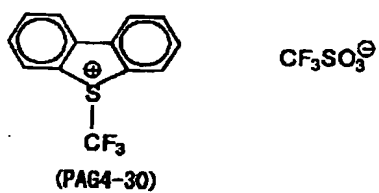
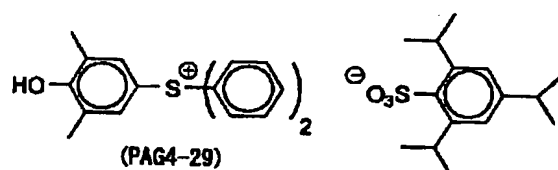
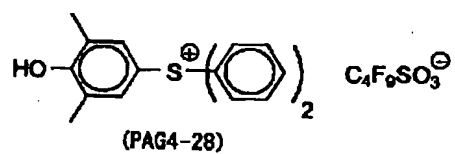
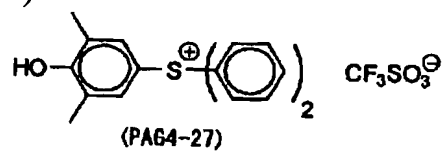
[0066]

(Chemical Formula 15)



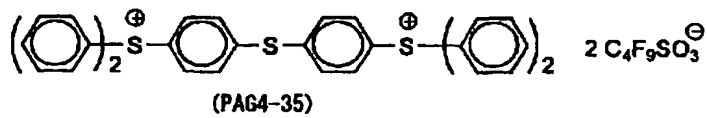
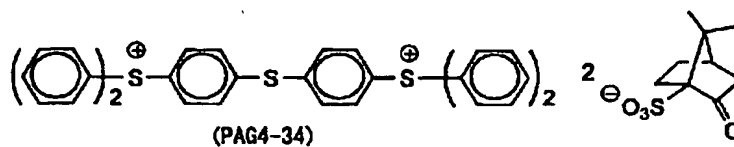
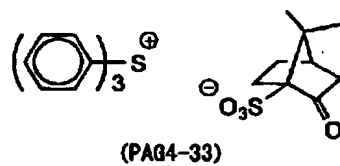
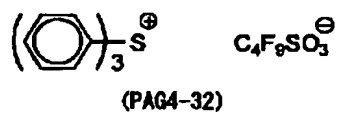
[0067]

(Chemical Formula 16)



[0068]

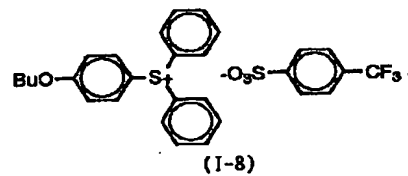
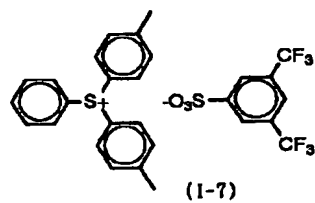
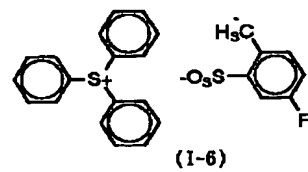
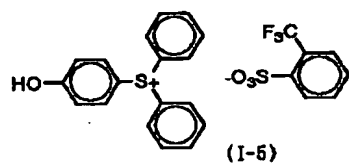
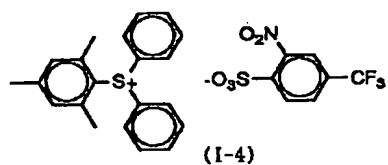
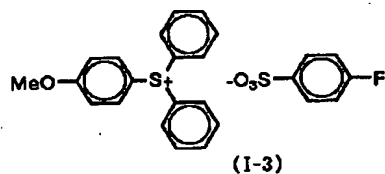
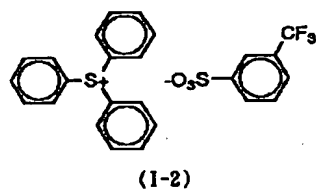
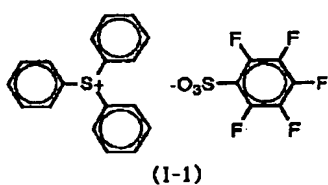
(Chemical Formula 17)



[0069] The component (a2) represented by the general formula (I) preferably includes compounds as follows.

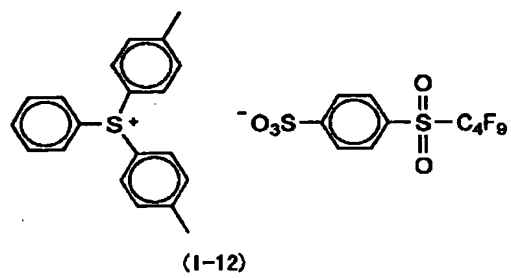
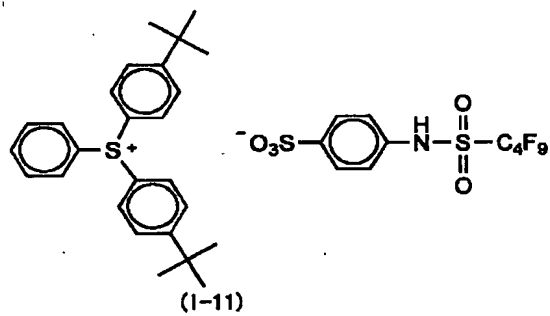
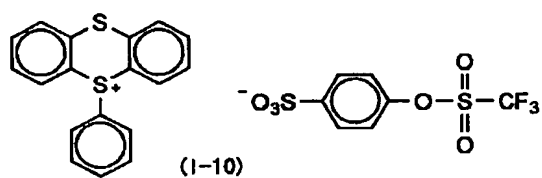
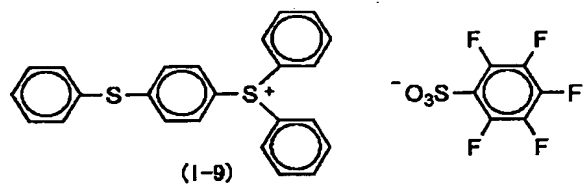
[0070]

(Chemical Formula 18)



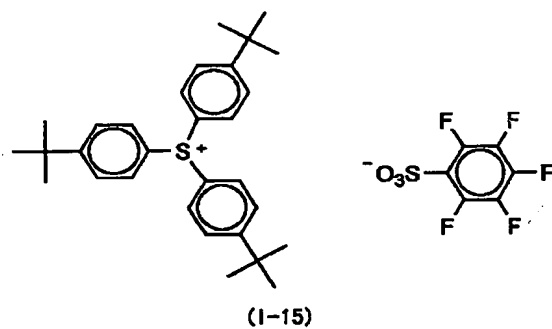
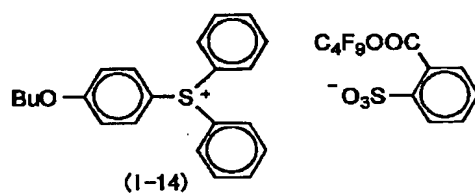
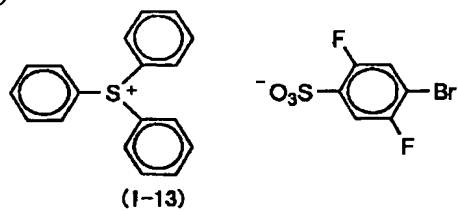
[0071]

(Chemical Formula 19)



[0072]

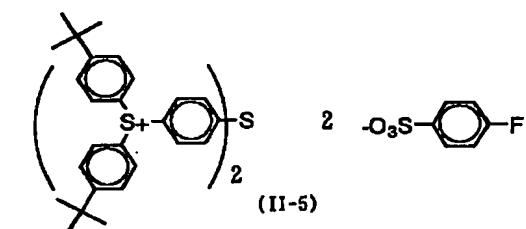
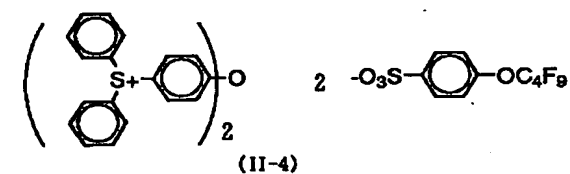
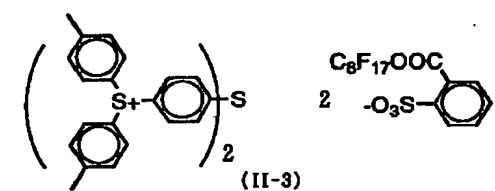
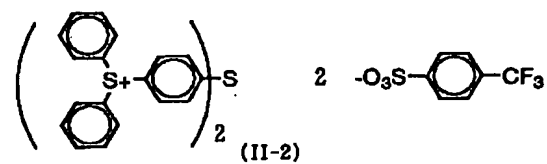
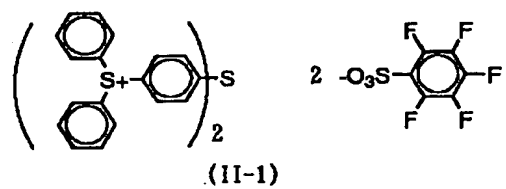
(Chemical Formula 20)



[0073] The specific example of component (a2) represented by the general formula (II) is exhibited as follows.

[0074]

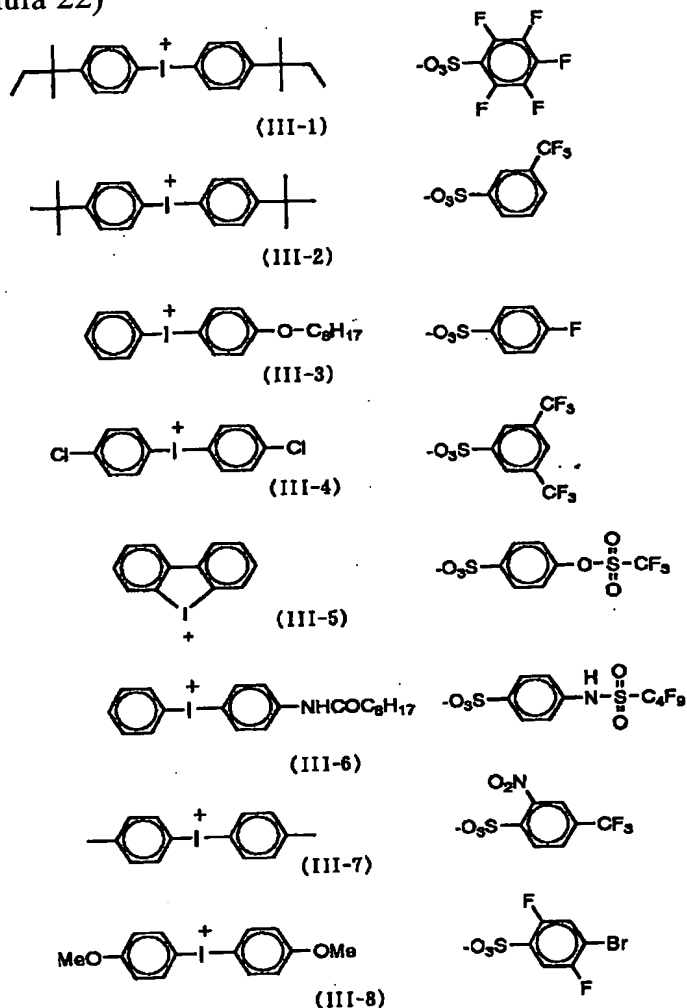
(Chemical Formula 21)



[0075] The specific example of component (a2) represented by the general formula (III) is exhibited as follows.

[0076]

(Chemical Formula 22)



[0077] A content ratio of the component (a1) to the component (a2) (, which is (a1) : (a2),) is usually from 95:5 to 5:95, preferably from 90:10 to 10:90 and further preferably from 80:20 to 20:80.

[0078] A content of the component (a) is usually from 0.1 to 20 % by weight, preferably from 0.5 to 10 % by weight and further preferably from 1 to 7 % by weight, based on solid content of the whole composition of the electron beam or X-ray resist composition of the present invention.

[0079] The compound (a1) can be synthesized by subjecting N-hydroxyimide to reaction with corresponding sulfonicacid chloride in an appropriate solvent under basic condition. The compound of the general formula of (I) and (II), for example, can be synthesized by a method such that an arylgrignard reagent such as arylmagnesiumbromide and the like is subjected to reaction with a substituted or non-substituted phenylsulfoxide, followed by triarylsulfoniumhalide obtained being subjected to salt interchange with corresponding sulfonic acid; a substituted or non-substituted phenylsulfoxide is subjected to condensation with corresponding aromatic compound by using an acid catalyst such as methanesulfonic acid/diphosphorus pentoxide, aluminum chloride or the like, followed by salt interchange; diaryliodonium salt is subjected to condensation with diarylsulfide by using catalyst such as copper acetate and the like, followed by salt interchange ; and the like.

[0080] The compound of the formula (III) can be synthesized by subjecting an aromatic compound to reaction by using periodate. Furthermore, sulfonic acid or sulfonate used for salt interchange can be obtained by a method such as commercially available sulfonicacid chloride being subjected to hydrolysis, aromatic compound being subjected to reaction with chlorosulfonic acid, aromatic compound being subjected to reaction with sulfamic acid and the like.

[0081] A method of synthesizing the specific compound of the general formulas of from (I) to (III) is specifically exhibited as follows.

(Synthesis of pentaflorobenzenesulfonicacid-tetramethylammonium salt)

25 g of pentaflorobenzenesulfonicchloride was dissolved in 100 ml of methanol under cooling with ice, followed by gentle addition of 100 g of 25 % aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide. After the mixture was stirred for

three hours at a room temperature, the solution of pentafluorobenzenesulfonicacid-tetramethylammonium was obtained. The solution was used for salt interchange with sulfonium salt and iodonium salt.

[0082] (Synthesis of triphenylsulfoniumpentafluorobenzenesulfonate: Synthesis of the specific example (I-1)) Diphenylsulfoxide⁵⁰⁹ was dissolved in 800 ml of benzene, followed by addition of 200 g of aluminum chloride and then being refluxed for 24 hours. The reaction solution was slowly poured into 2 L of water, followed by addition of 400 ml of concentrated sulfuric acid and then being heated at 70 degree C for 10 minutes. The aqueous solution was washed with 500 ml of ethyl acetate and then filtrated, followed by addition of the solution of 200 g of ammonium iodide dissolved in 400 ml of water to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration, then washed with water, followed by being washed with ethyl acetate and then being dried to obtain 70 g of triphenylsulfoniumiodide. 30.5 g of triphenylsulfoniumiodide was dissolved in 1000 ml of methanol, followed by addition of 19.1 g of silver oxide and then being stirred at a room temperature for four hours. The solution was filtered, followed by addition of an excess amount of solution of pentafluorobenzenesulfonicacid-tetramethylammonium salt synthesized in above described method. The reaction solution was concentrated, and then dissolved in 500 ml of dichloromethane, followed by being washed with 5 % aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide and water.

The organic layer was dried with anhydrous sodium sulfate, followed by being concentrated to obtain triphenylsulfoniumpentafluorobenzenesulfonate.

[0083] (Synthesis of triarylsulfoniumpentafluorobenzenesulfonate: Synthesis of a mixture of the specific example (I-9) and (II-1)) 50 g of triarylsulfoniumchloride

(manufactured by Fluka, 50 % aqueous solution of triphenylsulfoniumchloride) was dissolved in 500 ml of water, followed by addition of an excess amount of solution of pentafluorobenzenesulfonicacid-tetramethylammonium salt to precipitate an oily material. With removing the supernatant by decanting, the oily material obtained was washed and then dried to obtain triarylsulfoniumpentafluorobenzenesulfonate (, which comprises of the specific example (I-9) and (II-1) as major components).

[0084] (Synthesis of di(4-t-amylphenyl)iodoniumpentafluorobenzenesulfonate:

Synthesis of the specific example (III-1)) 60 g of t-amylbenzene, 39.5 g of potassium iodate, 81 g of acetic anhydride and 170 ml of dichloromethane were mixed, and then 66.8 g of concentrated sulfuric acid was slowly dropped in the mixture under cooling with ice. The mixture, after being stirred for two hours under cooling with ice, was further stirred at a room temperature for ten hours. The reaction solution was added with 500 ml of water under cooling with ice, and then extracted by dichloroethane, followed by the organic layer being washed with sodium bicarbonate and water and then being concentrated to obtain (4-t-amylphenyl)iodoniumsulfuricacid salt. This sulfuricacid salt was added to an excess amount of solution of pentafluorobenzenesulfonicacid-tetramethylammonium salt. The solution was added with 500 ml of water, and then extracted with dichloromethane, followed by the organic layer being washed by 5 % aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide and water, and then being concentrated to obtain di(4-t-amylphenyl)iodoniumpentafluorobenzenesulfonate. Other compounds can be synthesized by using similar method.

[0085] A co-usable acid generating compound other than the compound (a1) and

(a2)

In the present invention, a compound generating an acid by being irradiated with electron beams or X-ray, which is other than the compound (a1) and (a2), may be co-used.

[0086] The amount of photo acid-generating agent which may use together with the component (a) of the present invention is ordinary from 100/0 to 20/80, preferably from 100/0 to 40/60 and further preferably from 100/0 to 50/50, in terms of molar ratio of the component (a)/the other acid-generating agent.

[0087] Such co-usable photo acid-generating agent can use by appropriately selecting from the group of a photoinitiator of photo-cation polymerization, a photoinitiator of photo-radical polymerization, a photo-achromatizing agent for pigment, a photo-discoloration agent or known compounds generating acid by being irradiated with electron beams or X-ray which is used for micro resist and the like, and the mixture thereof.

[0088] As the example of such agent, included are an onium salt such as diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, selenonium salt, arsonium salt and the like; an organic halide, an organic metal/halogenated organic compound, a photo acid-generating agent having o-nitrobenzil type protective group, a compound generating sulfonic acid by photolysis such as iminosulfonate and the like, and a disulfone compound.

[0089] Moreover, a compound introducing a group or compound generating acid by being irradiated with electron beams or X-ray to the main- or side-chain of the polymer, may be used; for example, the compound disclosed in U.S. Patent No. 3,849,137, German Patent No. 3914407, Kokai (Jpn. Unexamined Patent Publication) No. S63-26653, Kokai No. S55-164824, Kokai No. S62-69263,

Kokai No. S63-146038, Kokai No. S63-163452, Kokai No. S62-153853, Kokai No. S63-146029 and the like.

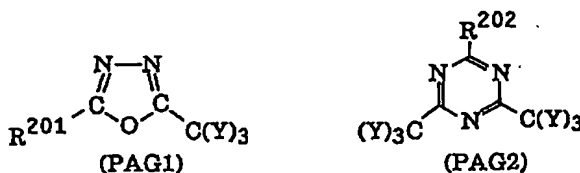
[0090] Furthermore, the compounds generating acid by light which are disclosed in U.S. Patent No. 3,779,778 and European Patent No. 126,712, may be used.

[0091] Among above described co-usable compounds which generate an acid by being irradiated with electron beams or X-ray, the particularly effectively used one is described hereinafter.

(1) A oxazole derivative substituted with trihalomethyl group represented by the following general formula (PAG1), or a S-triazine derivative represented by the following general formula (PAG2).

[0092]

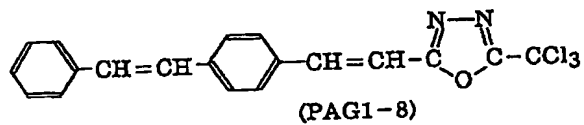
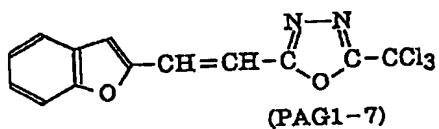
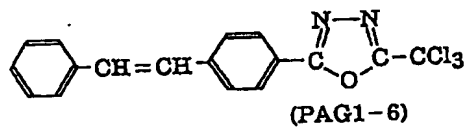
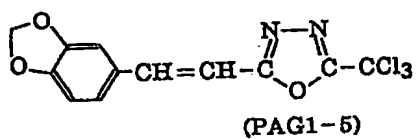
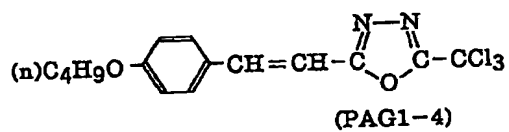
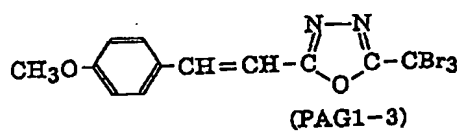
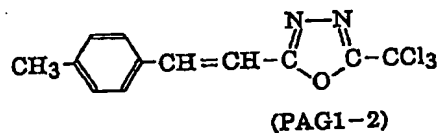
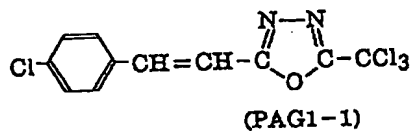
(Chemical Formula 23)



[0093] In the formulas, R^{201} represents a substituted or non-substituted aryl group and an alkenyl group; R^{202} represents a substituted or non-substituted aryl group, an alkenyl group and an alkyl group, and $-\text{C}(\text{Y})_3$. Y represents chlorine atom or bromine atom. Specifically, the following compound is included, but should not be construed as being limited thereto.

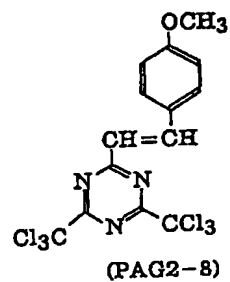
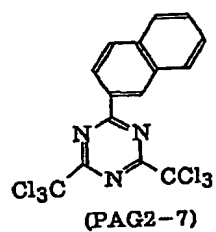
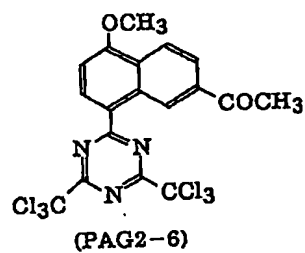
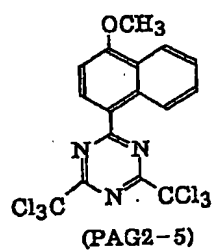
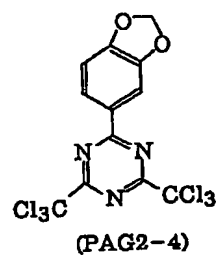
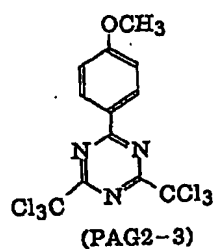
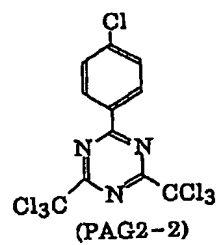
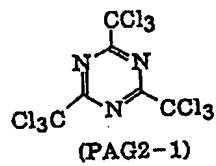
[0094]

(Chemical Formula 24)



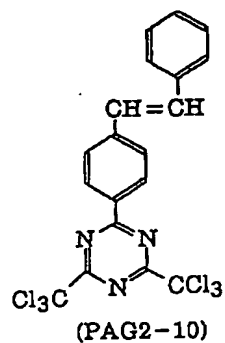
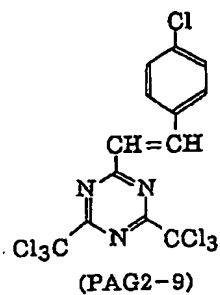
[0095]

(Chemical Formula 25)



[0096]

(Chemical Formula 26)

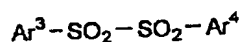


[0097]

(2) A disulfone derivative represented by the following general formula (PAG5).

[0098]

(Chemical Formula 27)

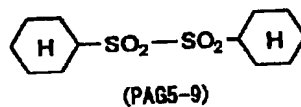
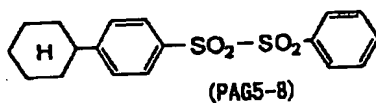
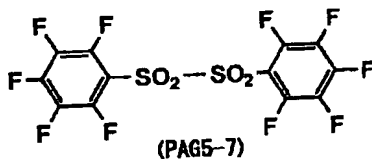
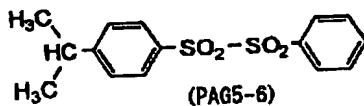
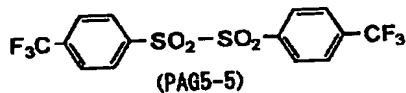
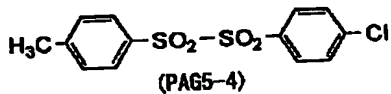
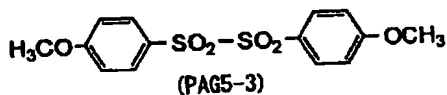
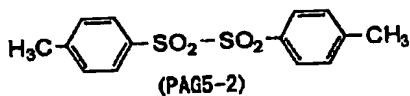
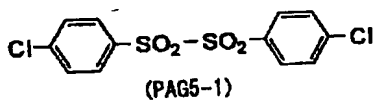


(PAG5)

[0099] In the formula, Ar^3 and Ar^4 are respectively, independently represent a substituted or non-substituted aryl group. The following compound is included as the specific example, but should not be construed as being limited thereto.

[0100]

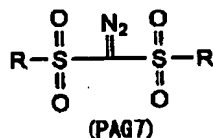
(Chemical Formula 28)



[0101] (3) A diazosulfone derivative represented by the following general formula (PAG7).

[0102]

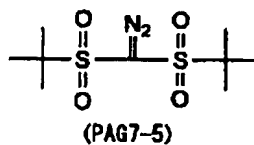
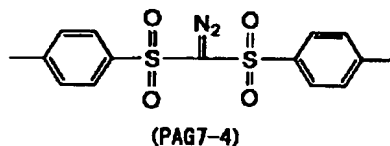
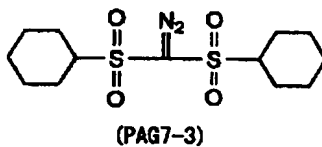
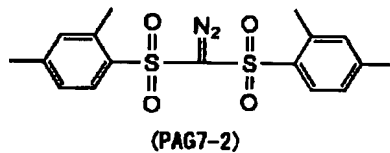
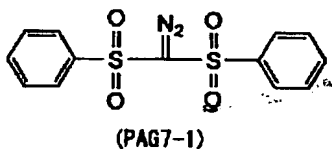
(Chemical Formula 29)



[0103] In the formula, R represents a straight-chain, branched or cyclic alkyl group; or an aryl group which may be substituted. The following compound is included as the specific example, but should not be construed as being limited thereto.

[0104]

(Chemical Formula 30)



[0105] (b) A resin having a group which is decomposed by an action of an acid and increases solubility in an alkali developing solution (, which may be called as a “component (b)” hereinafter).

The resin (component (b)) having a group which is decomposed by an acid used in a positive type electron beam or X-ray resist composition of the present invention and increases solubility in an alkali developing solution, is a resin that has an acid-decomposable group either in the main chain of the resin or in the side chain of the resin, or both of in main chain and side chain of the resin. Among of them, the resin having an acid-decomposable group in the side chain is preferable.

[0106] The preferable group as an acid-decomposable group includes —COOA^0 group and —O—B^0 group; furthermore, the group containing those group includes a group represented by $\text{—R}^0\text{—COOA}^0$ or —Ar—O—B^0 . In this description, A^0 represents $\text{—C(R}^{01}\text{)(R}^{02}\text{)(R}^{03}\text{)}$ group, $\text{—Si(R}^{01}\text{)(R}^{02}\text{)(R}^{03}\text{)}$ group or $\text{—C(R}^{04}\text{)(R}^{05}\text{)—O—R}^{06}$ group. B^0 represents A^0 group or —CO—O—A^0 group (the definition of R^0 , from R^{01} to R^{06} and Ar are same to that of those to be described hereinafter).

[0107] The acid-decomposable group preferably includes a silylether group, a cumylester group, an acetal group, a tetrahydropyranylether group, an enolether group, an enolester group, a tertiaryalkylether group, a tertiaryalkylester group, a tertiaryalkylcarbonate group and the like. The more preferable are a tertiaryalkylether group, a tertiaryalkylcarbonate group, a cumylester group, an acetal group and a tetrahydropyranylether group.

[0108] The mother resin to which the afore-mentioned acid-decomposable group combines as a side chain, is an alkali-soluble resin having in the side chain

—OH or —COOH, preferably —R⁰—COOH or —Ar—OH. For example, an alkali-soluble resin described hereinafter may be included.

[0109] An alkali dissolution rate of the alkali-soluble resin is preferably not less than 170 Å/second, particularly preferably not less than 330 Å/second (,where Å means angstrom), based on the measurement with 0.261 N tetramethylammoniumhydroxide (TMAH) at 23 degree C. From this point of view, the particularly preferable alkali-soluble resins are o-, m- or p-poly(hydroxystyrene) and the copolymer thereof, hydrogenated poly(hydroxystyrene), halogen- or alkyl-substituted poly(hydroxystyrene), a part of poly(hydroxystyrene), an O-alkylated or O-acylated, styrene-hydroxystyrene copolymer, α-methylstyrene-hydroxystyrene copolymer and hydrogenated novolac resin.

[0110] The component (b) used in the present invention is, as disclosed in European Patent No. 254853, Kokai No. H2-25850, Kokai No. H3-223860, Kokai No. H4-251259 and the like, able to be obtained by means of subjecting an alkali-soluble resin to reaction with a precursor of the acid-decomposable group, or of subjecting a monomer of the alkali-soluble resin combined with an acid-decomposable group to copolymerization with various monomers.

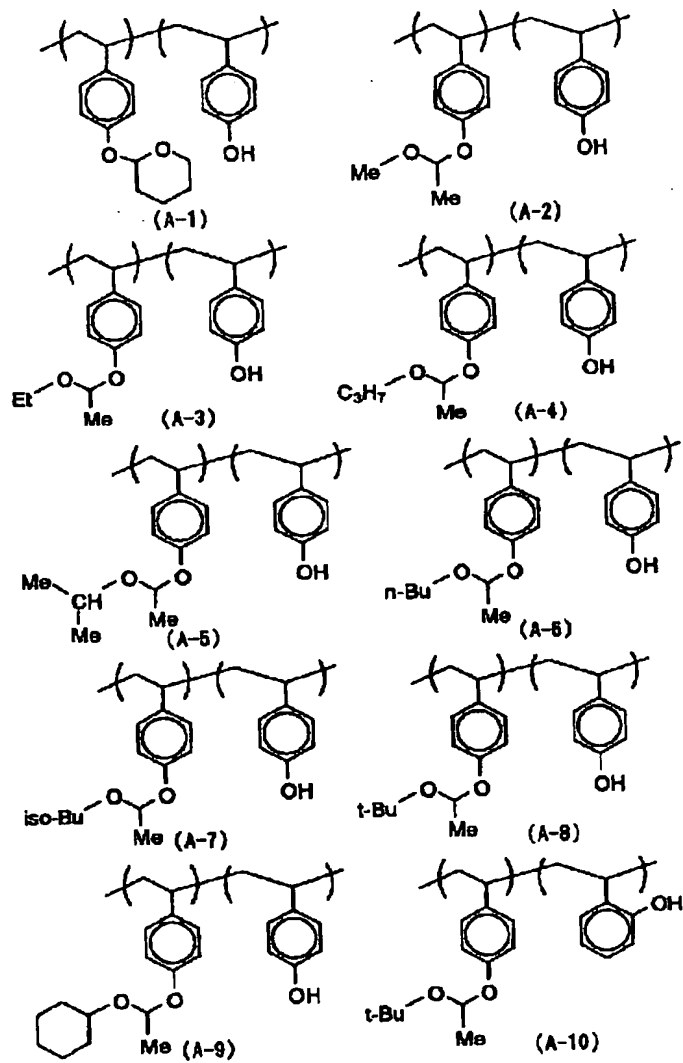
[0111] The specific examples of the component (b) used in the present invention are illustrated as follows, but should not be construed as being limited thereto.

[0112] p-t-butoxystyrene / p-hydroxystyrene copolymer,
p-(t-butoxycarbonyloxy)styrene / p-hydroxystyrene copolymer,
p-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene / p-hydroxystyrene
copolymer, 4-(t-butoxycarbonylmethyloxy)-3-methylstyrene /
4-hydroxy -3 - methylstyrene copolymer,

p-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene / p-hydroxystyrene (10% hydrogenated) copolymer,
 m-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene / m-hydroxystyrene copolymer, o-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene / o-hydroxystyrene copolymer,
 p-(cumyloxycarbonylmethyloxy)styrene / p-hydroxystyrene copolymer, cumyl methacrylate / methyl methacrylate copolymer, 4-t-butoxycarbonylstyrene / dimethyl maleate copolymer, benzyl methacrylate / tetrahydropyranyl methacrylate,
 [0113] p-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene / p-hydroxystyrene / styrene copolymer, p-t-butoxystyrene / p-hydroxystyrene / fumaronitrile copolymer, t-butoxystyrene / hydroxyethyl methacrylate copolymer, styrene / N-(4-hydroxyphenyl) maleimide / N-(4-t-butoxycarbonyloxyphenyl)maleimide copolymer, p-hydroxystyrene / t-butylmethacrylate copolymer, styrene / p-hydroxystyrene / t-butylmethacrylate copolymer, p-hydroxystyrene / t-butylacrylate copolymer, styrene / p-hydroxystyrene / t-butylacrylate copolymer,
 p-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene / p-hydroxystyrene / N-methylmaleimide copolymer, t-butylmethacrylate / 1-adamanthylmethyl methacrylate copolymer, p-hydroxystyrene / t-butylacrylate / p-acetoxystyrene copolymer, p-hydroxystyrene / t-butylacrylate / p-(t-butoxycarbonyloxy)styrene copolymer, p-hydroxystyrene / t-butylacrylate / p-(t-butoxycarbonylmethyloxy)styrene copolymer,

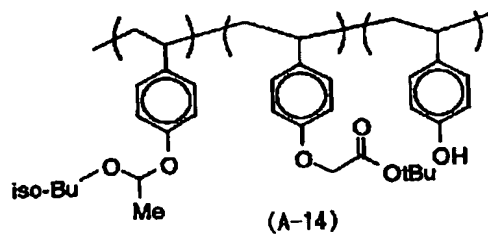
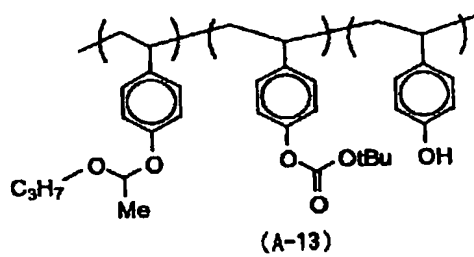
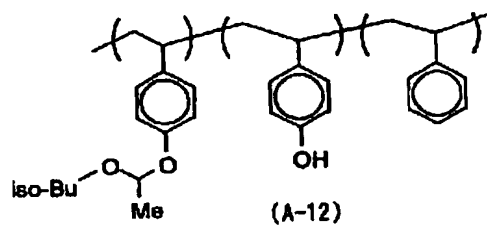
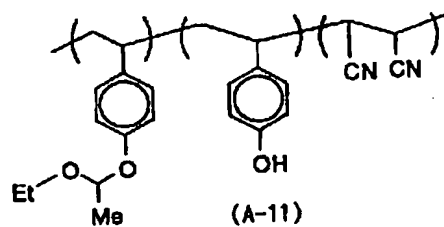
[0114]

(Chemical Formula 31)



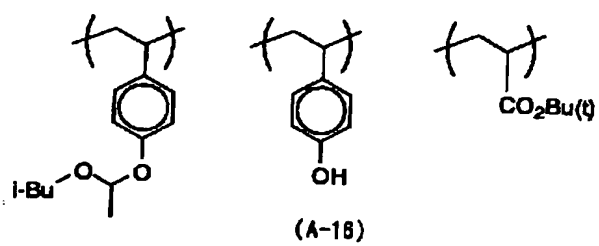
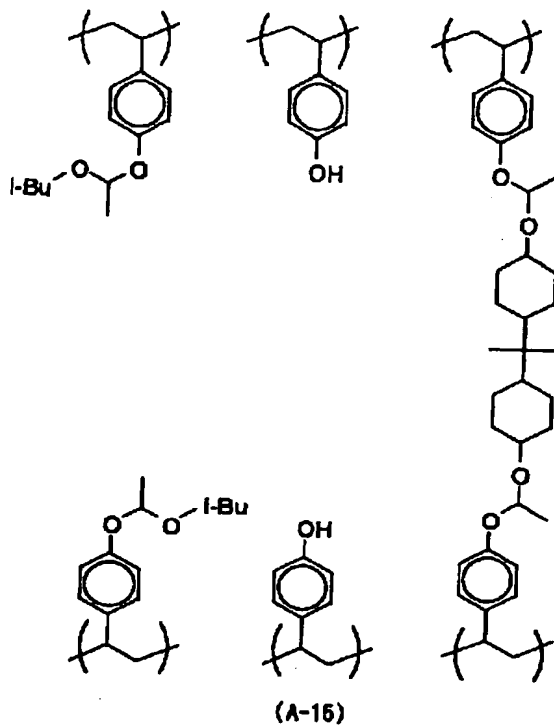
[0115]

(Chemical Formula 32)



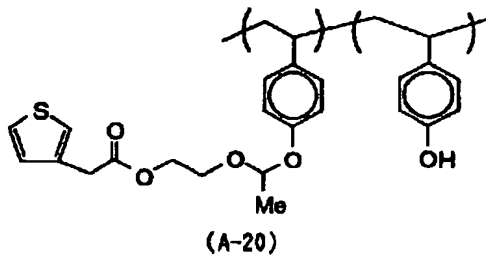
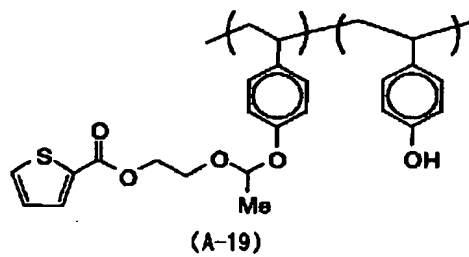
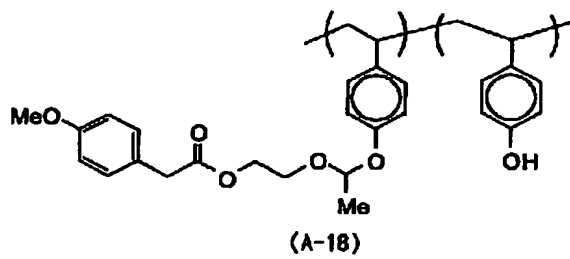
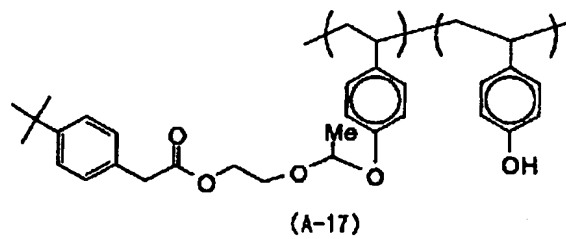
[0116]

(Chemical Formula 33)

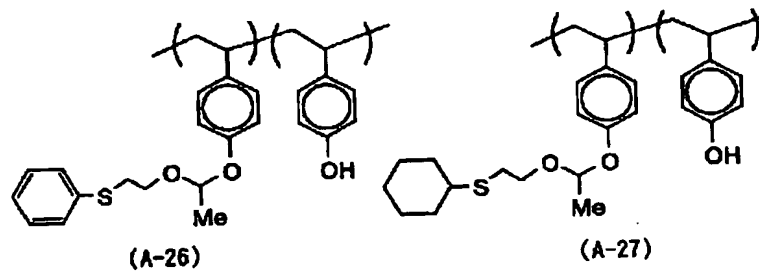


[0117]

(Chemical Formula 34)

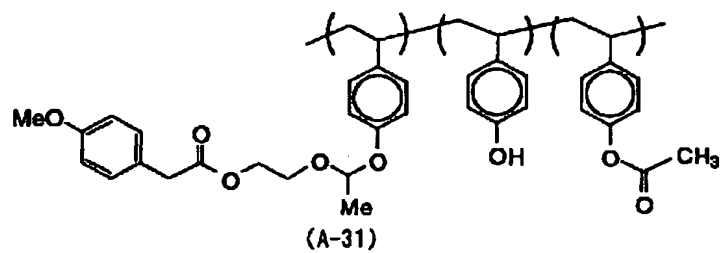
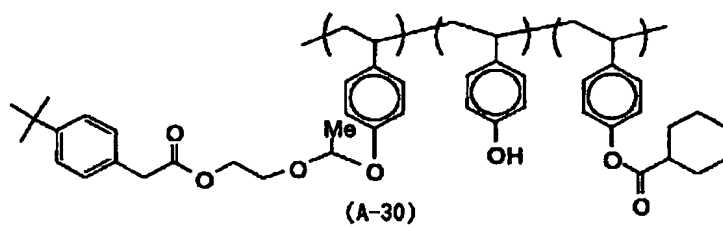
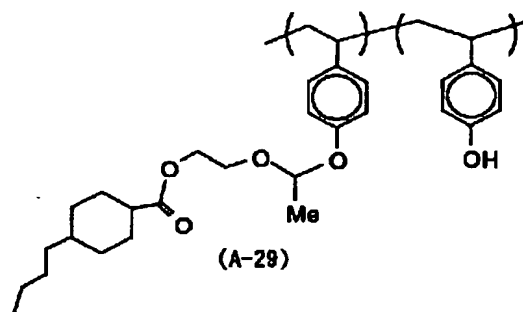
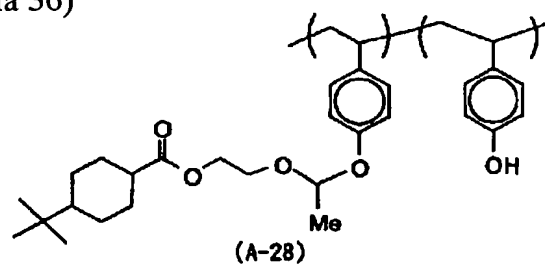


(Chemical Formula 35)



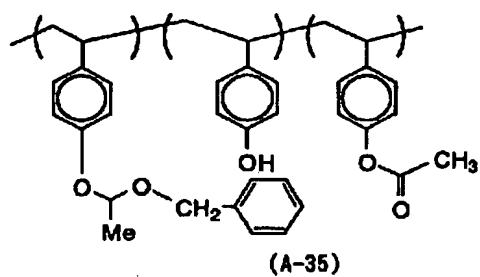
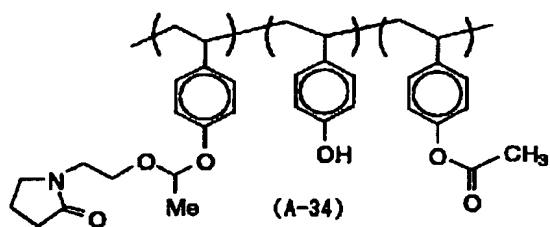
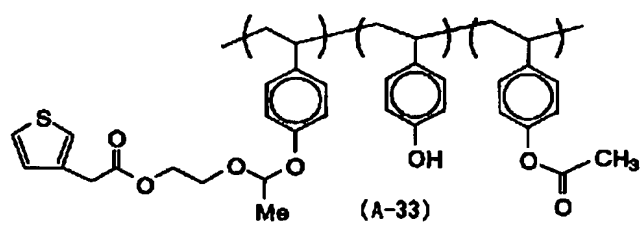
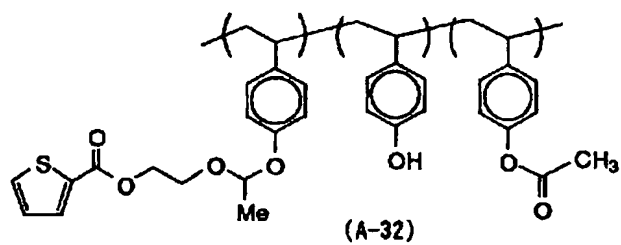
[0119]

(Chemical Formula 36)



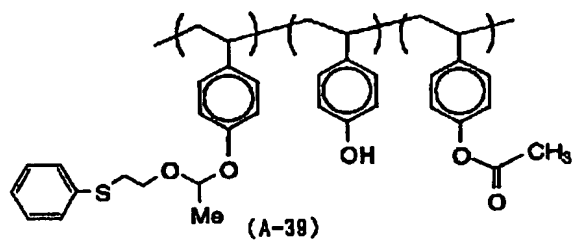
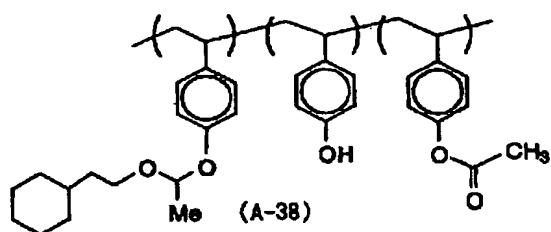
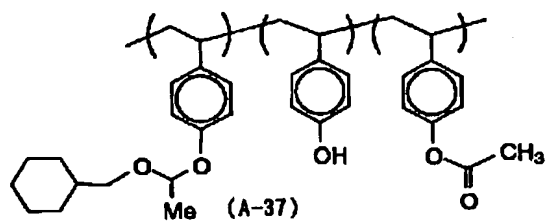
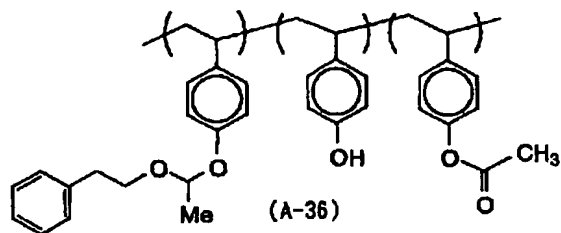
[0120]

(Chemical Formula 37)



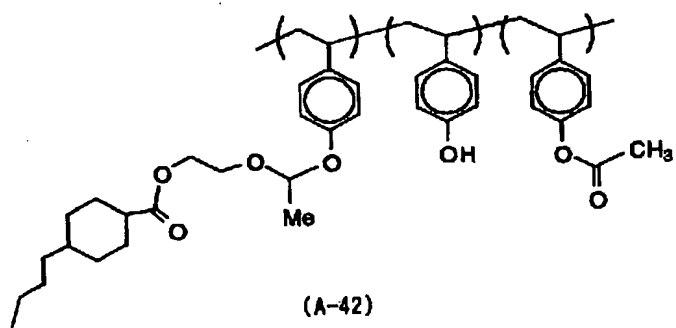
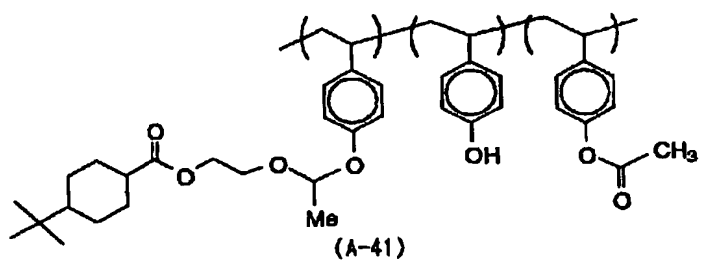
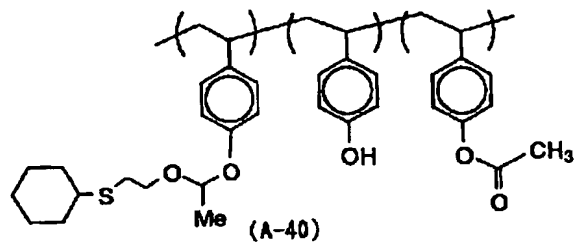
[0121]

(Chemical Formula 38)



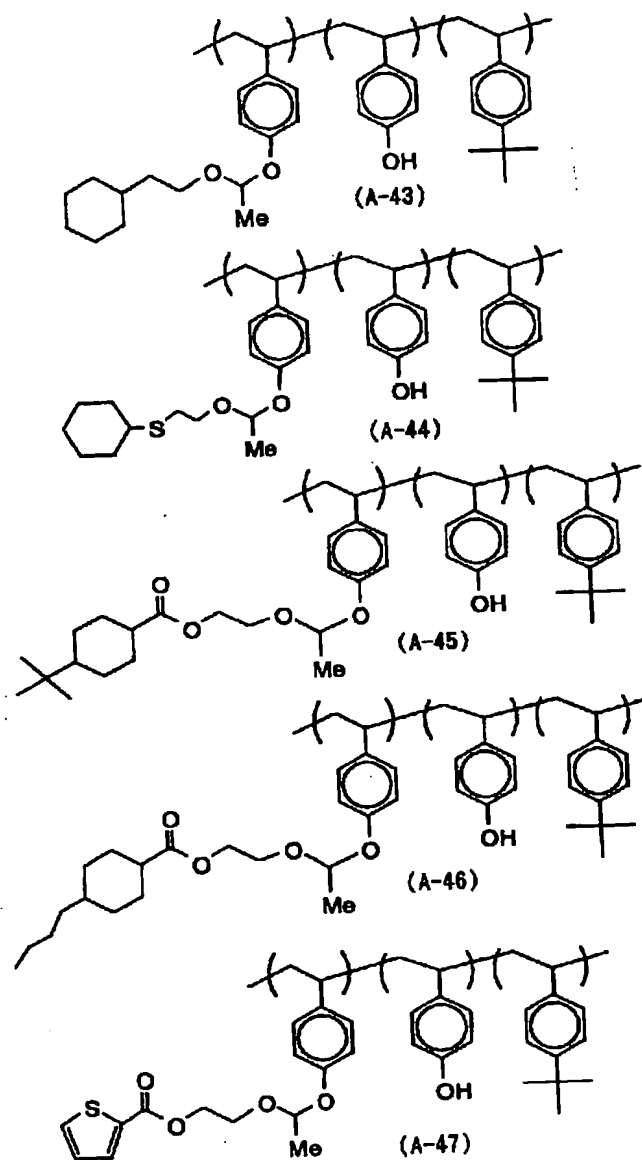
[0122]

(Chemical Formula 39)



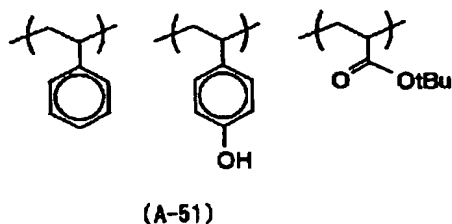
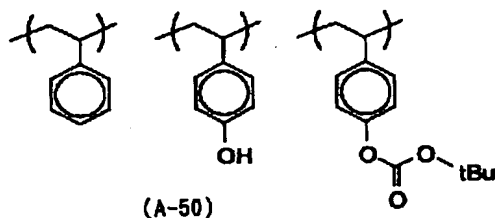
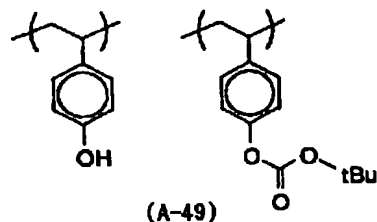
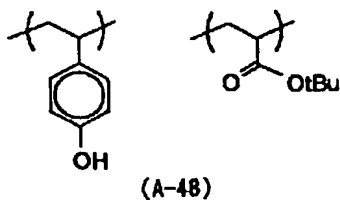
[0123]

(Chemical Formula 40)



[0124]

(Chemical Formula 41)



[0125] In the specific examples described above, Me represents methyl group, Et represents ethyl group, nBu represents n-butyl group, iso-Bu represents isobutyl group, and tBu represents t-Butyl group.

[0126] In the case of using an acetal group as an acid-decomposable group, in order to adjust the alkali dissolution rate and to increase a heat resistance, a crosslinking part which allows the polymer main chain to be combined through multifunctional acetal group, may be introduced in a synthesis stage by means of adding a polyhydroxy compound. The amount of polyhydroxy compound added

[0128] A content ratio of the acid-decomposable group is represented by $B/(B+S)$ in which (B) is the number of the acid-decomposable group in the resin and (S) is the number of the alkali-soluble group not protected by the acid-decomposable group. The content ratio is preferably from 0.01 to 0.7, more preferably from 0.05 to 0.50, and still more preferably from 0.05 to 0.40. When being $B/(B+S) > 0.7$, it is not preferable due to the cause of film shrinkage, mal-adherence to substrate and scum. On the other hand, when being $B/(B+S) < 0.01$, it is not preferable that standing wave occasionally distinguishably remains on the side wall of pattern.

[0129] The weight average molecular weight (M_w) of the component (b) is preferably in the range of from 2,000 to 200,000. When being less than 2000, the decrease of film becomes large due to the development of un-irradiated part; when being larger than 200,000, the sensitivity decreases due to the decrease of dissolution rate of the alkali-soluble resin dissolving by itself to alkali; more preferably being in the range of from 5,000 to 100,000 and still more preferably in the range of 8,000 to 50,000. Moreover, molecular weight distribution (M_w/M_n) is preferably from 1.0 to 4.0, more preferably from 1.0 to 2.0 and particularly preferably from 1.0 to 1.6; smaller distribution degree results better heat resistibility and image formation ability (pattern profile, defocus latitude and the like). In this description, the weight average molecular weight is measured by a gel permeation chromatography and is defined in terms of polystyrene.

[0130] Furthermore, component (b) may be used in combination of two or more kinds. The amount of these components used in the present invention is in the range of from 40 to 99 % by weight and more preferably from 60 to 95 % by weight, base on the solid content of whole composition. Still further, in order to

control alkali solubility, an alkali-soluble resin not having an acid-decomposable group may be mixed.

[0131] (C) a compound having not more than 3000 of molecular weight which is decomposed by an action of an acid and increases solubility in an alkali developing solution ((C) component)

[0132] The present invention comprises,

1. a positive type resist composition (,which may be called as a “first composition” hereinafter,) indispensably comprising (a) a compound which generates an acid by being irradiated with electron beams or X-ray, and

(b) a resin having a group which is decomposed by an action of an acid and increases solubility in an alkali developing solution; and

2. a positive type resist composition(,which may be called as a “second composition” hereinafter) indispensably comprising (c) a compound of not more than 3000 of molecular weight which is decomposed by an action of an acid and increases solubility in an alkali developing solution, and

(d) an alkali-soluble resin. Hereinafter, when being simply called as a positive type resist composition, the composition includes both of the first composition and the second composition.

[0133] (C) component is a component indispensably contained in the second composition, and contained in the first component if necessary. (C) component is a low molecular weight compound which has a group decomposable by an acid and of which dissolution degree in an alkali developing solution increases by an action of an acid; and of which molecular weight is not less than 3,000, preferably from 200 to 2,000 and more preferably from 300 to 1,500. The (C) component works as a dissolution-inhibition agent for non-irradiated part against

the alkali developing solution at non-irradiated part. By the way, in the description hereinafter, the definition of an "acid-decomposable dissolution-inhibition compound" is same to that of (C) component.

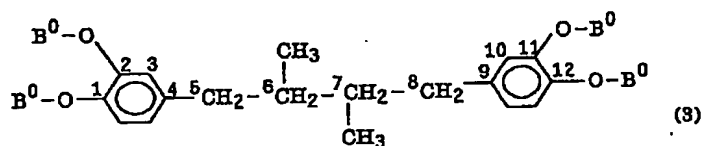
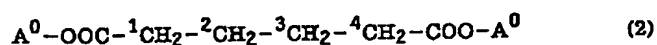
[0134] The preferable (C) component, that is, the preferable acid-decomposable dissolution-inhibiting compound is a compound containing at least two acid-decomposable groups in the structure thereof and at least 8 connecting atoms other than the acid-decomposable groups, the connecting atoms which are interposed between said acid-decomposable groups at the most separated position in the distance therebetween. The more preferable acid-decomposable dissolution-inhibiting compound is (1) a compound containing at least two acid-decomposable groups in the structure thereof and at least 10 connecting atoms other than the acid-decomposable groups, preferably 11 and more preferably 12, at the most separated distance between said acid-decomposable groups; and (2) a compound containing at least three acid-decomposable groups in the structure thereof and at least 9 connecting atoms other than the acid-decomposable groups, preferably 10 and more preferably 11, at the most separated distance between said acid-decomposable groups. The upper limit of the number of the above described connecting atoms is preferably 50, more preferably 30.

[0135] When the acid-decomposable dissolution-inhibiting compound contains three or more, preferably four or more acid-decomposable groups, or when even two acid-decomposable groups are contained therein, the dissolution-inhibiting function to the alkali-soluble resin is remarkably enhanced as far as these acid-decomposable groups are separated from each other at the predetermined distance. The distance between the acid-decomposable groups is represented by

the number of connecting atoms interposed excluding the acid-decomposable groups. For, instance, in the case of compounds (1) and (2) described below, the distance between the acid-decomposable groups is four connecting atoms, respectively. In the case of compound (3) described below, the distance between the acid-decomposable groups is 12 connecting atoms.

[0136]

(Chemical Formula 43)



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

[0137] Furthermore, the acid-decomposable dissolution-inhibiting compound may have a plurality of acid-decomposable groups on one benzene ring. Preferably, it is a compound formed by a skeleton having one acid-decomposable group on one benzene ring.

[0138] An acid-decomposable group, that is, a group containing $-\text{COO}-\text{A}^0$ group or $-\text{O}-\text{B}^0$ group includes a groups represented by $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ or $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$. In the above formulas, A^0 represents $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ group, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ group or $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ group. B^0 represents $-\text{A}^0$ group or $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ group. R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} and R^{05} , which may be the same or different, each represents a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group or an aryl group; and R^{06} represents an alkyl group or an

aryl group. However, at least two of from R^{01} to R^{03} are groups other than hydrogen atom; and two groups of from R^{01} to R^{03} and of from R^{04} to R^{06} may be bonded to each other to form a ring. R^0 represents an aliphatic or an aromatic hydrocarbon group having a valence of 2 or higher, which may be substituted; and $-\text{Ar}-$ represents a monocyclic or polycyclic aromatic group having a valence of 2 or higher, which may be substituted.

[0139] Here, as alkyl group, those having 1-4 carbon atoms such as methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, sec-butyl group, t-butyl group are preferred; as cycloalkyl group, those having 3-10 carbon atoms such as cyclopropyl group, cyclobutyl group, cyclohexyl group, adamantyl group are preferred; as alkenyl group, those having 2-4 carbon atoms such as vinyl group, propenyl group, allyl group, butenyl group are preferred; as aryl group, those having 6-14 carbon atoms such as phenyl group, xylyl group, tolyl group, cumenyl group, naphthyl group, anthracenyl group are preferred. As substituents, hydroxyl groups, halogen atoms (fluorine, chlorine, bromine, iodine); nitro group; cyano group; alkyl groups described above; alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, hydroxyethoxy group, propoxy group, hydroxypropoxy group, n-butoxy group, isobutoxy group, sec-butoxy group, t-butoxy group, and the like; alkoxycarbonyl groups such as methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, and the like, aralkyl groups such as benzyl group, phenethyl group, cumyl group, and the like; aralkyloxy groups; formyl group; acyl groups such as acetyl group, butyryl group, benzoyl group, cyanamyl group, valeryl group, and the like; acyloxy groups such as butyryloxy group, and the like; alkenyl groups described above; alkenyl oxy groups such as vinyloxy group, propenyloxy group, allyloxy group, butenyloxy group, and the like; aryl groups

described above; aryloxy groups such as phenoxy group, and the like;
aryloxycarbonyl groups such as benzoyloxy, and the like.

[0140] As alkali decomposable groups, silyl ether groups, cumyl ester groups, acetal groups, tetrahydropyranyl ether groups, enol ether groups, enol ester groups, tertiary alkyl ether groups, tertiary alkyl ester groups, tertiary alkyl carbonate groups, and the like, are preferred. Tertiary alkyl ester groups, tertiary alkyl carbonate groups, cumyl ester groups and tetrahydropyranyl ether groups are more preferred.

[0141] (C) component include compounds partially or completely combining and protecting phenolic OH groups of polyhydroxy compounds with groups described above, -R0-COO-A0 or B0, the polyhydroxy compounds, and the polyhydroxy compounds are described in the specifications of JPH1-289946-A, JPH1-289947-A, JPH2-2560-A, JPH3-128959-A, JPH3-158855-A, JPH3-179353-A, JPH3-191351-A, JPH3-200251-A, JPH3-200252-A, JPH2-200253-A, JPH3-200254-A, JPH3-200255-A, JPH3-259149-A, JPH3-279958-A, JPH3-279959-A, JPH4-1650-A, JPH4-1651-A, JPH4-11260-A, JPH4-12356-A, JPH4-12357-A, JPAppl.H3-33229-A, JPAppl.H 3-230790-A, JPAppl.H 3-320438-A, JPAppl.H 4-25157-A, JPAppl.H3-52732-A, JPAppl.H 4-103215-A, JPAppl.H 4-104542-A, JPAppl.H 4-107885-A, JPAppl.H 4-107889-A, JPAppl.H 4-152195-A, and the like.

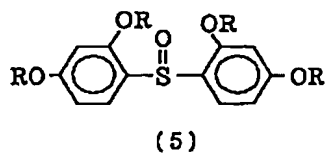
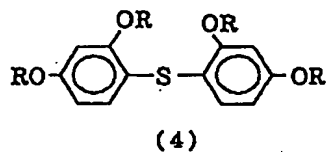
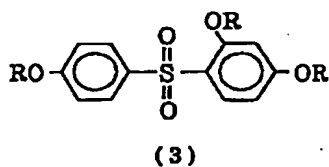
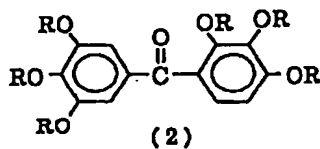
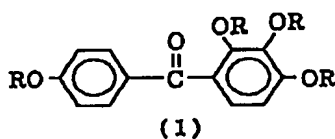
[0142] The polyhydroxy compounds described in the specifications of JPH1-289946-A, JPH3-128959-A, JPH3-158855-A, JPH3-179353-A, JPH3-200251-A, JPH3-200252-A, JPH3-200255-A, JPH3-259149-A, JPH3-279958-A, JPH4-1650-A, JPH4-11260-A, JPH4-12356-A, JPH4-12357-A, JPAppl.H 4-25157-A, JPAppl.H 4-103215-A, JPAppl.H 4-104542-A, JPAppl.H

4-107885-A, JPApl.H 4-107889-A and JPApl.H 4-152195-A are more preferred.

[0143] Specific examples of the preferred compound skeleton for the component (C) of the present invention are set forth below.

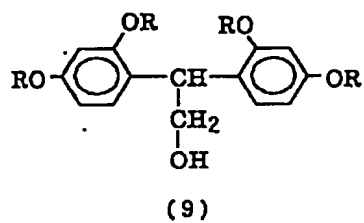
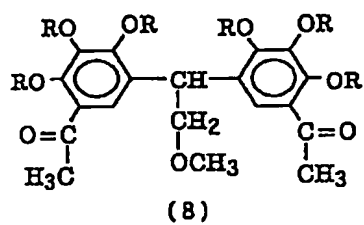
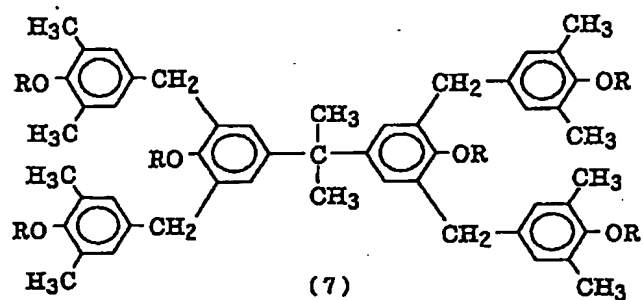
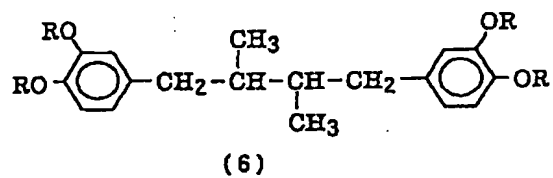
[0144]

(Chemical Formula 44)



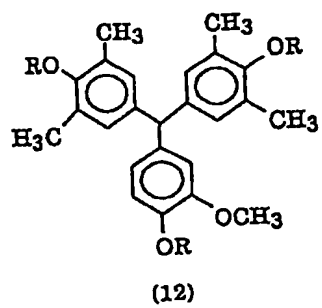
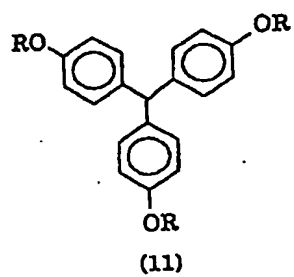
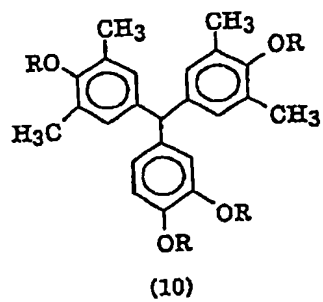
[0145]

(Chemical Formula 45)



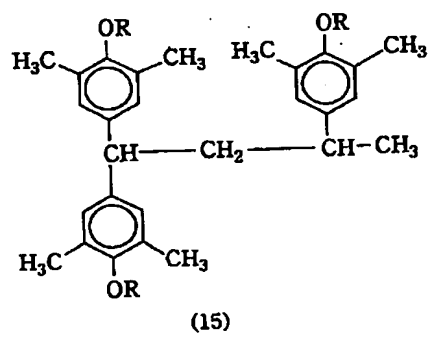
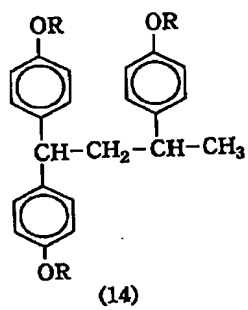
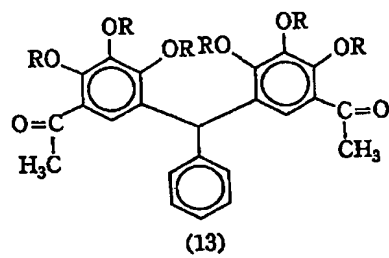
[0146]

(Chemical Formula 46)



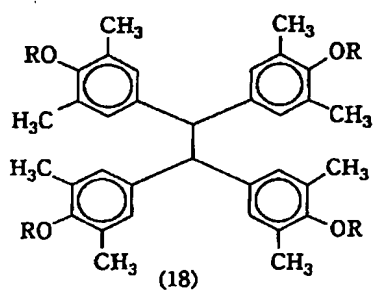
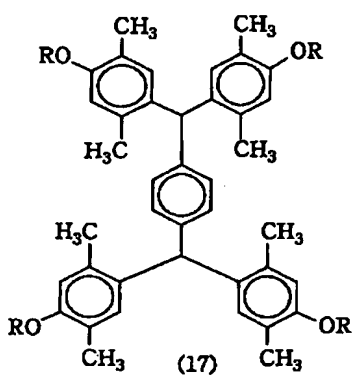
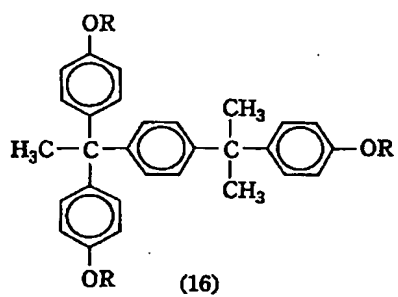
[0147]

(Chemical Formula 47)



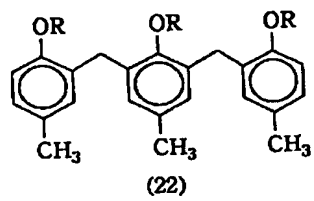
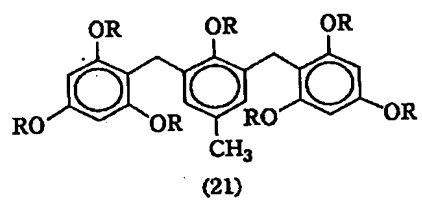
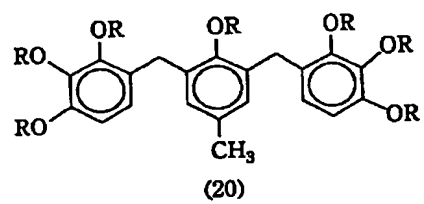
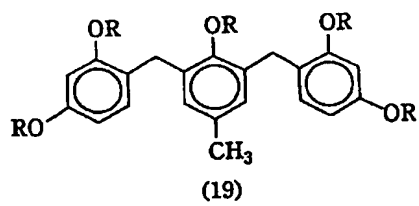
[0148]

(Chemical Formula 48)



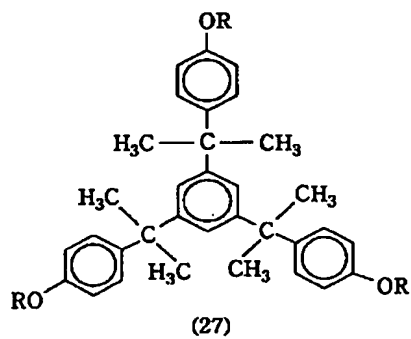
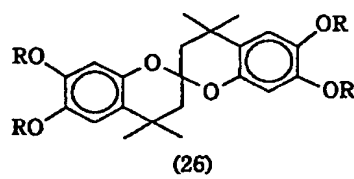
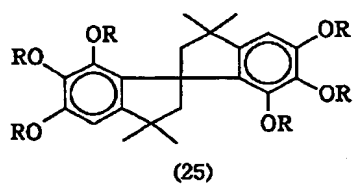
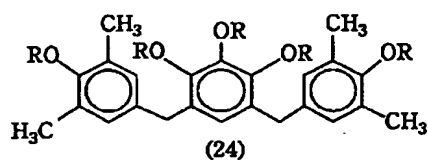
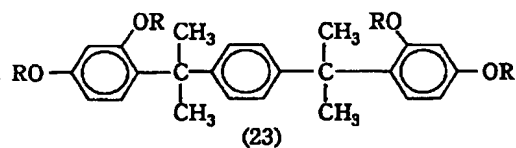
[0149]

(Chemical Formula 49)



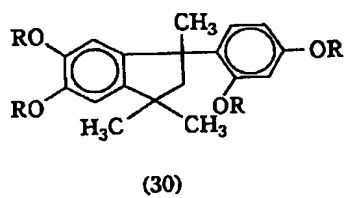
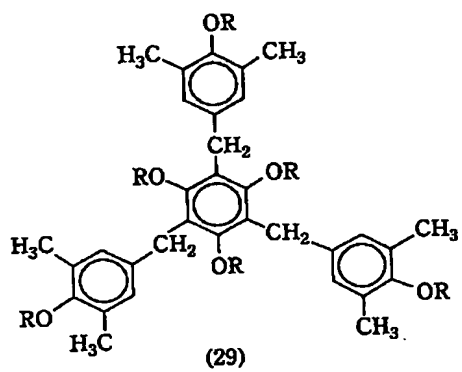
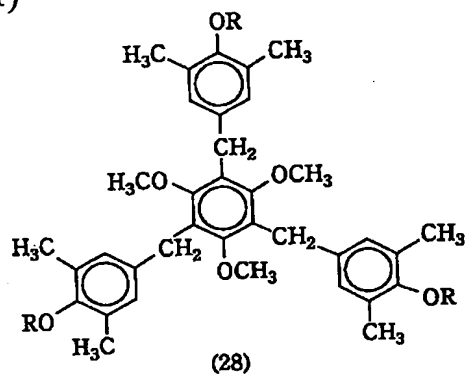
[0150]

(Chemical Formula 50)



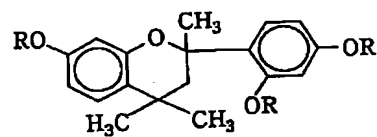
[0151]

(Chemical Formula 51)

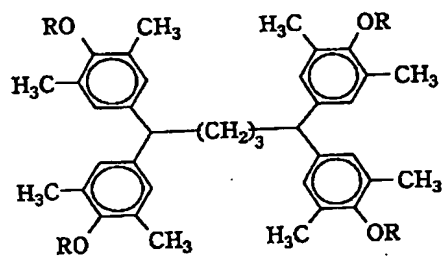


[0152]

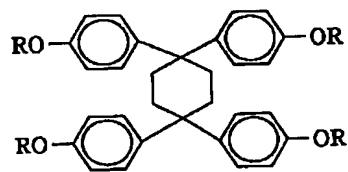
(Chemical Formula 52)



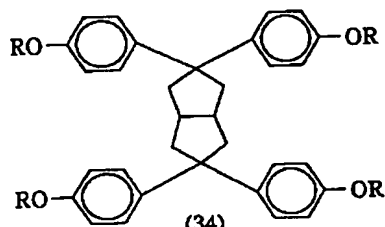
(31)



(32)



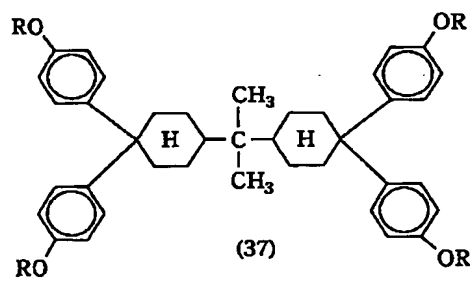
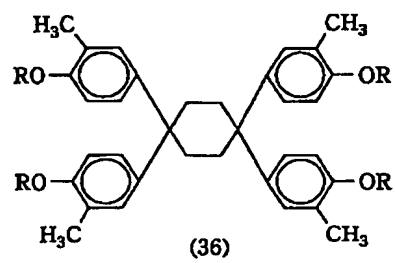
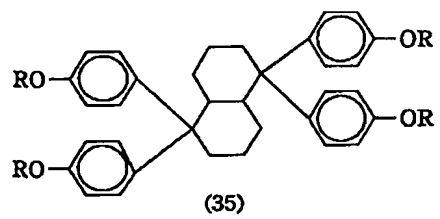
(33)



(34)

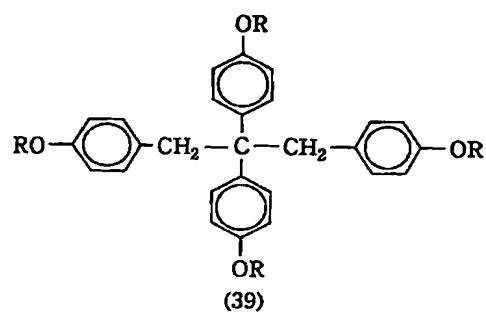
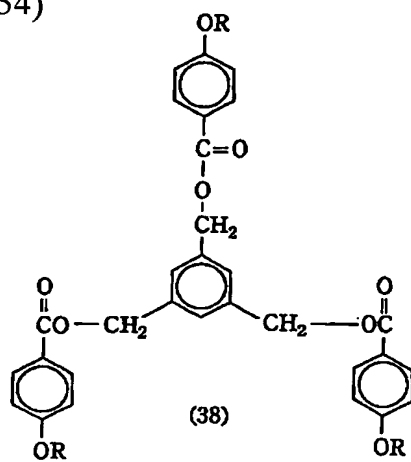
[0153]

(Chemical Formula 53)



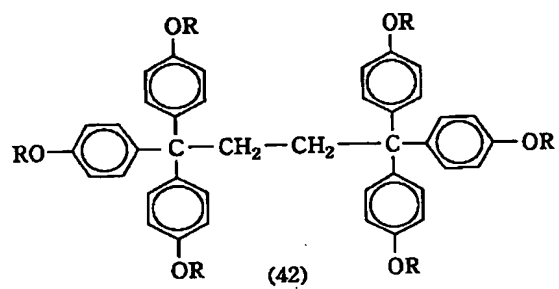
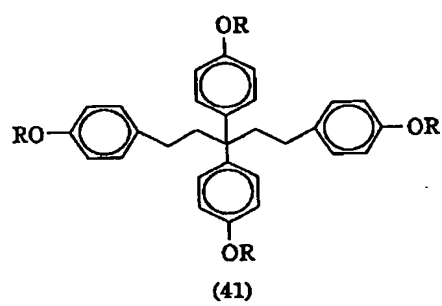
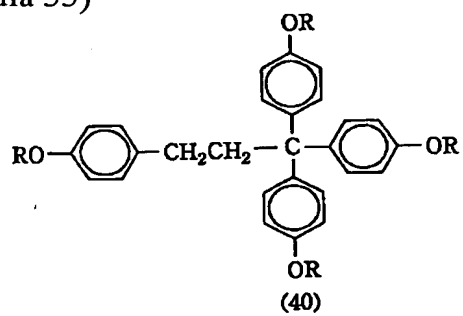
[0154]

(Chemical Formula 54)



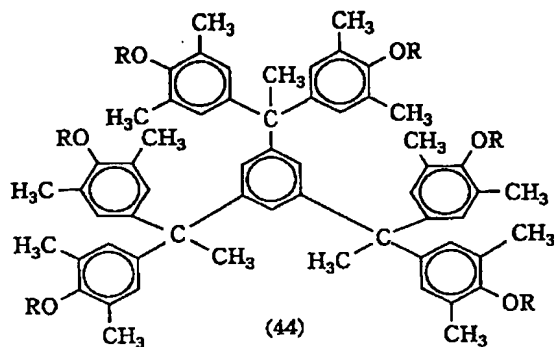
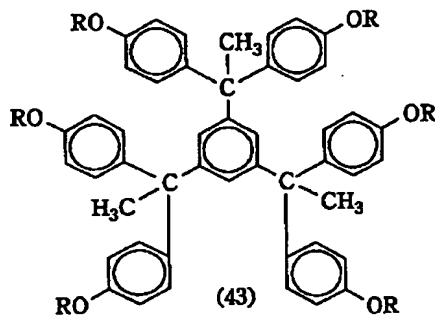
[0155]

(Chemical Formula 55)



[0156]

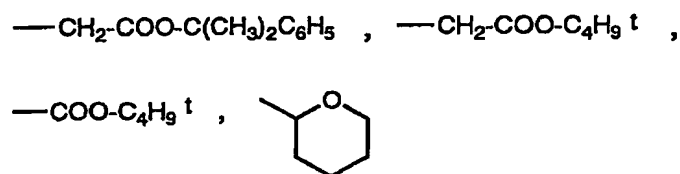
(Chemical Formula 56)



[0157] R in the compounds from (1) to (44) represents a hydrogen atom.

[0158]

(Chemical Formula 57)



[0159] However, at least two, or three depending on the structure are groups other than a hydrogen atom, and each substituted group R may not be the same.

[0160] In the first composition, the content of the component (C) is preferably from 3 to 45 % by weight, more preferably from 5 to 30 % by weight, and still

more preferably from 10 to 25 % by weight, based on the solid content of the first composition. The content of the component (C) in the second composition is same to that in the above described first composition.

[0161] (d) A resin which is insoluble to water and soluble to an alkali developing solution (, which may be called as a “component (d)” or an “alkali-soluble resin” hereinafter.)

In the electron beam or X-ray resist composition of the present invention, as a component (d), a resin which is insoluble to water and soluble to an alkali developing solution can be used.

[0162] An alkali-dissolution rate of the alkali-soluble resin is preferably not less than 20 Å/second, more preferably not less than 200 Å/second (, Å means angstrom), when measured in a 0.261 N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution at 23 degree C.

[0163] Examples for using(d) alkali-soluble resin include novolac resins, hydrogenated novolac resins, acetone-pyrogallol resins, o-polyhydroxystyrenes, m-polyhydroxystyrenes, p-polyhydroxystyrenes, hydrogenated polyhydroxystyrenes, halogenated or alkylated polyhydroxystyrenes, hydroxystyrene-N-substituted maleimide copolymers, o/p- and m/p-hydroxystyrene copolymers, partial O-alkylated compounds of polyhydroxystyrene to hydroxyl groups (for example, 5-30 mol % methylated compound, O-(1-methoxy)ethylated compound, O-(1-ethoxy)ethylated compound, O-2-tetrahydropyranylated compound, O-(t-butoxycarbonyl)methylated compound, and the like), partial O-acylated compounds (for example, 5-30 mol % acetylated compound, O-(t-butoxy)carbonylated compound, and the like), styrene-maleic anhydride

copolymers, styrene -hydroxystyrene copolymers, α -methylstyrene-hydroxystyrene copolymers, carboxyl group-containing methacrylic resins and derivatives thereof, polyvinyl alcohol derivatives, however, it is not limited thereto.

[0164] novolac resins, novolac resins, m-polyhydroxystyrenes, p-polyhydroxystyrenes, and copolymers thereof; alkylated polyhydroxystyrenes; partial O-alkylated compounds of polyhydroxystyrenes or O-acetylated compounds thereof; styrene -hydroxystyrene copolymers; and α -methylstyrene-hydroxystyrene copolymers. The novolac resins can be produced by addition-condensating designated monomer as a main component with aldehydes in the presence of acidic catalyst.

[0165] The weight average molecular weight of the alkali-soluble resin is 2000 or more, preferably in the range of from 5000 to 200000, and still more preferably in the range of from 5000 to 100000.

[0166] In the above description, the weight average molecular weight is measured by gel permeation chromatography and defined in terms of polystyrene. The alkali-soluble resins in the present invention may be used in the combination of two or more kinds thereof. The amount of the alkali-soluble resin (d) used is in the range of from 40 to 97 % by weight, preferably in the range of from 60 to 90 % by weight, based on the solid content of the whole composition of the electron beam or X-ray resist composition.

[0167] (e) A crosslinking agent which crosslinks above described resin by an action of an acid (,which may be called as a "component (e)" or a "crosslinking agent (e)" hereinafter.)

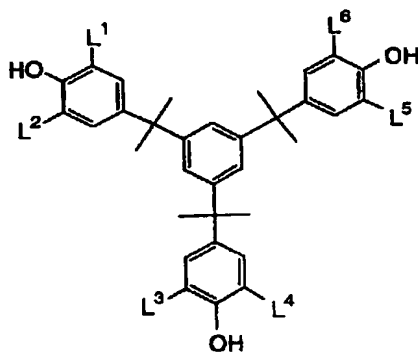
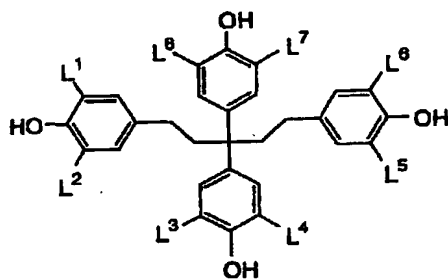
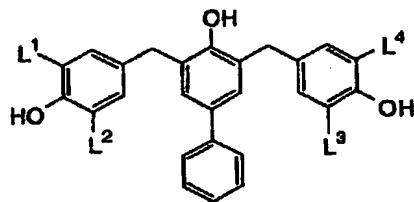
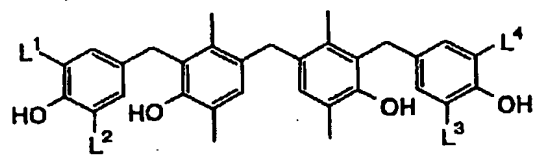
A negative type electron beam or X-ray resist composition of the present

invention uses a crosslinking agent capable to crosslink by the action of an acid, along with (d) alkali-soluble resin and an acid generating agent.

[0168] The crosslinking agent (e) may use phenol derivatives. The phenol derivatives preferably include a phenol derivative comprised of having molecular weight of 1200 or less, containing benzene rings of from 3 to 5 in the molecule thereof, having at least two or more of a hydroxymethyl group and an alkoxymethyl group in total wherein these groups are concentrically connected to at least any one of the benzene rings or dispersedly connected to the benzene rings. On account of using such phenol derivative, the effect of the present invention can be made remarkable. The alkoxymethyl group bonding to the benzene rings is preferably the one having carbon atoms of 6 or less. Specifically, preferable are a methoxymethyl group, an ethoxymethyl group, a n-propoxymethyl group, a i-propoxymethyl group, a n-butoxymethyl group, a i-butoxymethyl group, a sec-butoxymethyl group and a t-butoxymethyl group. Furthermore, the alkoxy groups substituted with an alkoxy group such as 2-methoxyethoxy group and 2-methoxy-1-propyl group are also preferable. Among the phenol derivatives, those particularly preferred are set forth below.

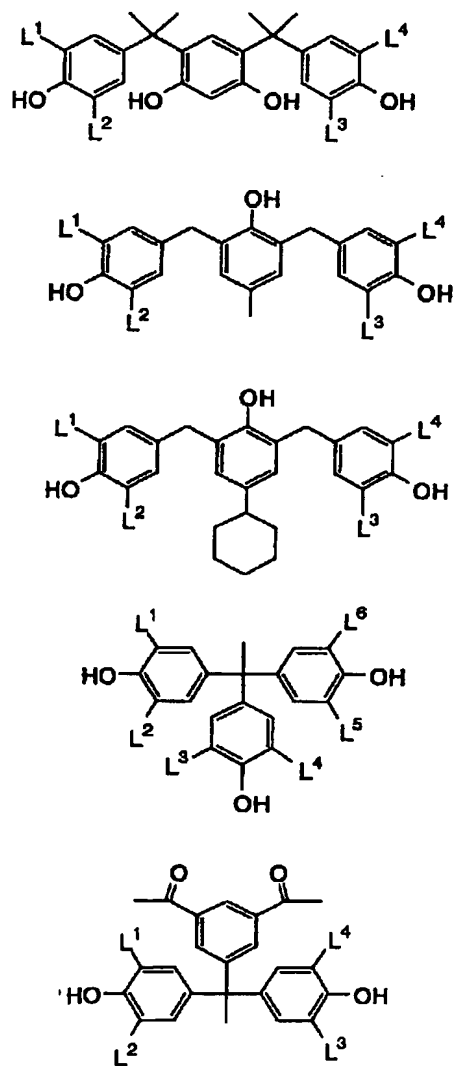
[0169]

(Chemical Formula 58)



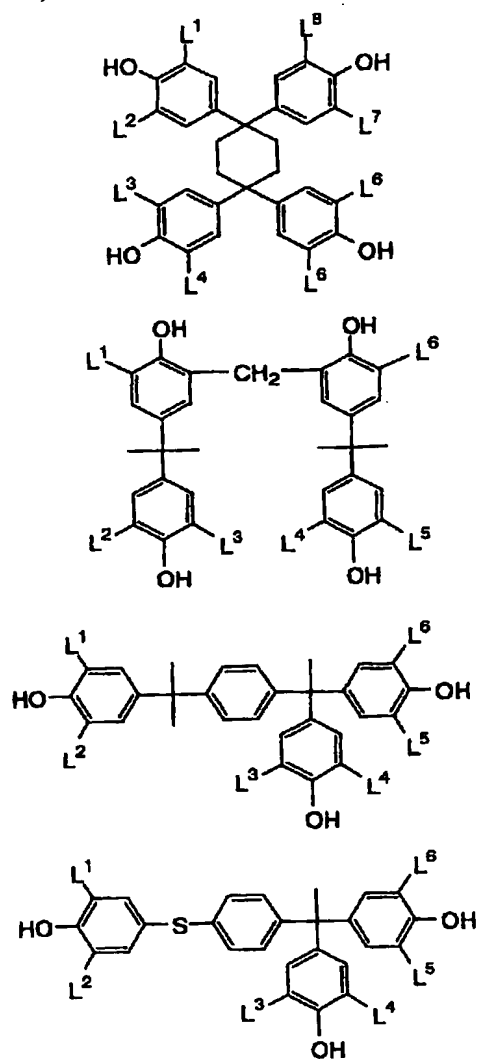
[0170]

(Chemical Formula 59)



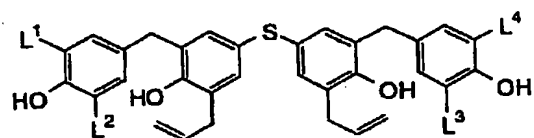
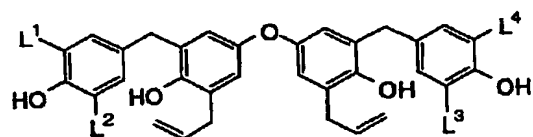
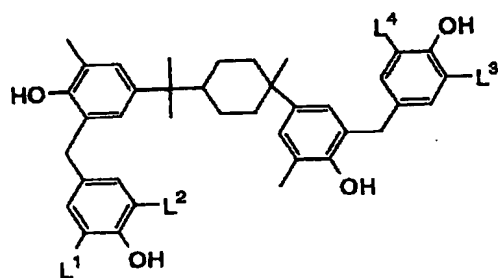
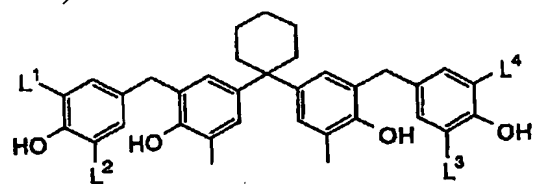
[0171]

(Chemical Formula 60)



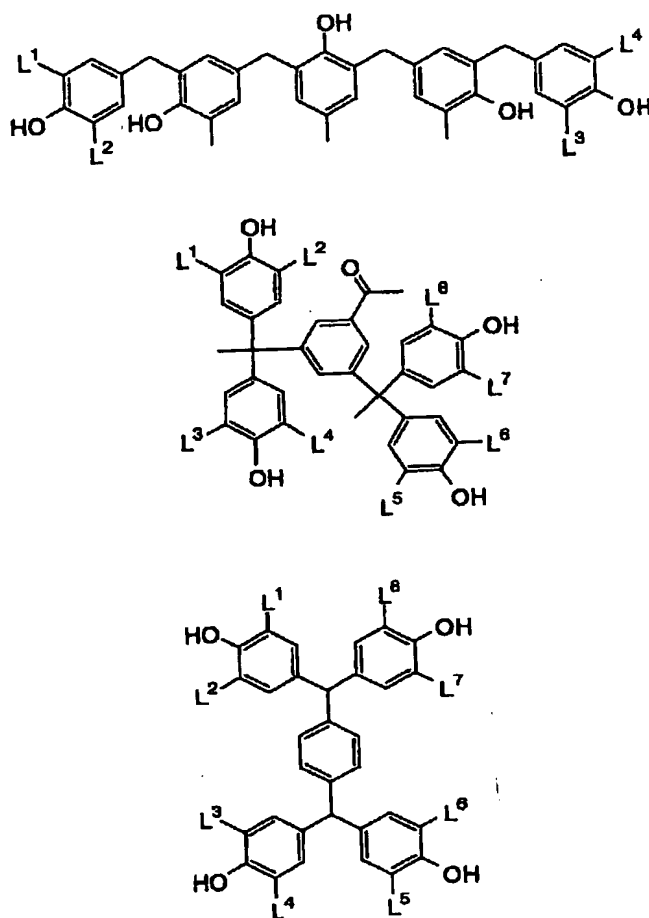
[0172]

(Chemical Formula 61)



[0173]

(Chemical Formula 62)



[0174] ,wherein, in the formulas, L¹ to L⁸, which may be same or different, represent a hydroxymethyl group, a methoxymethyl group or an ethoxymethyl group.

[0175] The phenol derivatives having a hydroxymethyl group can be obtained by subjecting a phenol derivative not having a corresponding hydroxymethyl group (, the compound of which L¹ to L⁸ in the above formulas are hydrogen

atoms,) to reaction with formaldehyde in the presence of a base catalyst. At that reaction, it is preferred to carry out the reaction at a temperature of not higher than 60 degree C in order to prevent the occurrence of resinification or gelation. Specifically, the phenol derivative can be synthesized according to methods described Kokai No. H6-282067 and Kokai No. H7-64285.

[0176] The phenol derivative having an alkoxymethyl group can be obtained by subjecting a phenol derivative having a corresponding hydroxymethyl group to reaction with an alcohol in the presence of an acid catalyst. At that reaction, it is preferred to carry out the reaction at a temperature of not higher than 100 degree C in order to prevent the occurrence of resinification or gelation. Specifically, the phenol derivative can be synthesized according to methods described in European Patent EP632003A1 and the like. The phenol derivative having a hydroxymethyl group or an alkoxymethyl group synthesized as described above is preferable in view of the stability during storage, and the phenol derivative having an alkoxymethyl group is particularly preferable from the standpoint of the stability during storage. The phenol derivatives having two or more groups selected from a hydroxymethyl group and an alkoxymethyl group in total, wherein these groups are concentrically connected to any one of the benzene rings or dispersedly connected to the benzene rings, may be used individually or in combination of two or more thereof.

[0177] Other than the phenol derivatives described above, the following compounds (i) and (ii) may be used as (e) a crosslinking agent.

(i) The compounds having an N-hydroxymethyl group, an N-alkoxymethyl group or an N-acyloxymethyl group

(ii) Epoxy compounds

[0178] In the present invention, the crosslinking agent described above is preferably the phenol derivatives, and the above described crosslinking agents may be used in combination of two or more kinds thereof. When the above described crosslinking agents are used together with the phenol derivative, the ratio of the phenol derivative to the crosslinking agents of (i) or (ii) is in the range of from 100/0 to 0/100, preferably from 90/10 to 20/80, and more preferably from 90/10 to 50/50 based on molar ratio.

[0179] (i) A compound having a N-hydroxymethyl group, an N-alkoxymethyl group or an N-acyloxymethyl group include monomer, oligomer-melamine-formaldehyde condensates and urea-formaldehyde condensates disclosed in European Unexamined Patent Publication (, which is abbreviated as "EP-A" hereinafter,) No. 0,133,216, and West German Patent No. 3,634,371 and No. 3,711,264; and benzoguanamine-formaldehyde condensates disclosed in the alkoxy substituted compounds described in EP-A No. 0,212,482 and the like.

[0180] More preferred examples thereof, for example, includes a melamine-formaldehyde derivative having at least two free groups selected from an N-hydroxymethyl group, an N-alkoxymethyl group or an N-acyloxymethyl group; among of them, the N-alkoxymethyl derivative is particularly preferred.

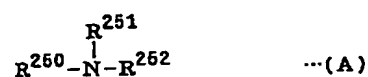
[0181] (ii) The epoxy compounds include an epoxy compound of monomer, dimer, oligomer and polymer which contain one or more epoxy group. For examples, included are a reaction product of bisphenol A with epichlorohydrin and a reaction product of a low molecular weight phenol-formaldehyde resin with epichlorohydrin. Besides, included are the epoxy resins as described in U.S. Patent No. 4,026,705 and British Patent 1,539,192, and as used.

[0182] (e) The crosslinking agent added is used in an amount of from 3 to 70 % by weight, and preferably from 5 to 50 % by weight, based on the solid content of the whole resist composition. When the amount of the crosslinking agent added is less than 3 % by weight, the ratio of remained film decreases; when the amount exceeds 70 % by weight, the resolution power decreases and it is further not preferable in the views of stability of the resist solution during storage.

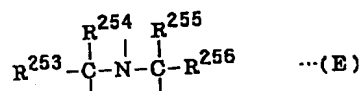
[0183] (f) An organic basic compound (, which may be called as a "component (f)" hereinafter.) The preferable organic basic compound (f) used in the present invention is a compound of which basicity is stronger than that of phenol. Among of them, a nitrogen-containing basic compound is preferable. As the preferable chemical environment, the structures of the following formulas of from (A) to (E) are included.

[0184]

(Chemical Formula 63)



wherein R^{250} , R^{251} and R^{252} are same or different, and represent hydrogen atom, alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, aminoalkyl group having 1 to 6 carbon atoms, hydroxyalkyl group having 1 to 6 carbon atoms or substituted of unsubstituted aryl group having 6 to 20 carbon atoms, and R^{251} and R^{252} may bond to form a ring,



Wherein R^{253} , R^{254} , R^{255} and R^{256} are same or different and represent alkyl group having 1 to 6 carbon atoms.

[0185] Further preferable compound is a nitrogen-containing basic compound which has in the molecule thereof two or more nitrogen atoms presented in the different chemical environments; the particularly preferable is a compound having both of an substituted or non-substituted amino group and a ring structure containing nitrogen atom, or a compound having an alkylamino group.

[0186] As preferred examples, substituted or unsubstituted guanidines, substituted or unsubstituted aminopyridines, substituted or unsubstituted aminoalkylpyridines, substituted or unsubstituted aminopyrrolidines, substituted or unsubstituted indazoles, substituted or unsubstituted pyrazoles, substituted or unsubstituted pyrazines, substituted or unsubstituted pyrimidines, substituted or unsubstituted purines, substituted or unsubstituted imidazolines, substituted or unsubstituted pyrazolines, substituted or unsubstituted piperazines, substituted or unsubstituted aminomorpholines, substituted or unsubstituted aminoalkylmorpholines, and the like, can be exemplified.

[0187] Preferred substituents are amino group, aminoalkyl groups, alkylamino groups, aminoaryl groups, arylamino groups, alkyl groups, alkoxy groups, acyl groups, acyloxy groups, aryl groups, aryloxy groups, nitro group, hydroxy group and cyano group.

[0188] As a particularly preferred compound, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3-tetramethylguanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylaminopyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylaminopyridine, 2-(aminomethyl)pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine,

2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethylpyridine, 4-aminoethylpyridine, 3-aminopyrrolidine, piperazine, N-(2-aminoethyl)piperazine, N-(2-aminoethyl)piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidinopiperidine, 2-iminopiperidine, 1-(2-aminoethyl)pyrrolidine, pyrazole, 3-amino-5-methylpyrazole, 4-amino-3-methyl-1-p-tolylpyrazole, pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methylpyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-aminomorpholine, N-(2-aminoethyl)morpholine, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-ene, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nona-5-ene, 2,4,5-triphenylimidazole, N-cyclohexyl-N'-morpholinoethylthiourea, and the like, are exemplified. Among them, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-ene, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nona-5-ene, 2,4,5-triphenylimidazole, N-cyclohexyl-N'-morpholinoethylthiourea are preferred, however, it is not limited thereto.

[0189] The organic basic compounds may be used individually or in combination of two or more thereof. The amount of the organic basic compound used is ordinarily in the range of from 0.001 to 10 % by weight, and preferably from 0.01 to 5 % by weight, based on the solid content of the whole composition in the composition of the present invention. When the amount is less than 0.001 % by weight, the effect of the present invention can not be achieved. On the other hand, when the amount exceeds 10 % by weight, it tends to cause the decrease of sensitivity and the deterioration of developing ability of non-irradiated part.

[0190] (g) A fluorine- and/or silicon-base surfactant (, which may be called as a “component (g)” hereinafter.) The following are described about the

fluorine-base surfactant and the silicon-base surfactant which are contained as a component (g) in the electron beam or X-ray resist composition of the present invention. The composition of the present invention may contain either a fluorine-base surfactant or a silicon-base surfactant; or both of them.

[0191] For example, as component (g) ingredients, surface active agents described in JPS62-36663-A, JPS61-226746-A, JPS61-226745-A, JPS62-170950-A, JPS63-34540-A, JPH7-230165-A, JPH8-62834-A, JPH9-54432-A, JPH9-5988-A, USP5405720, USP5360692, USP5529881, USP5296330, USP5436098, USP5576143, USP5294511 and USP5824451 can be exemplified, and the following commercially available surface active agents itself can be used. As usable commercially available surface active agents, fluorine type surface active agents or silicon type surface active agents such as FTOP EF301, EF303 (made by SHIN AKITA KASEI Co., Ltd.), FLORARD FC430, 431 (made by Sumitomo 3M Co., Ltd.), MEGAFAC F171, F173, F176, F189, R08 (made by DAINIPPON INK Co., Ltd.), SURFLON S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106 (made by ASAHI GLASS Co., Ltd.), TROYSOL S-366 (made by TROY CHEMICAL Co., Ltd.), and the like.

POLYSILOXANEPOLYMER KP-341 can also be used as a silicon type surface active agent..

[0192] The amount of the component (g) blended is ordinarily in the range of from 0.00001 to 2 % by weight, preferably from 0.0001 to 1 % by weight, based on the solid content of the whole composition in the composition of the present invention. The surfactants may be used individually or in combination of two or more thereof.

[0193] (h) Other components usable in the resist composition of the present

invention

The electron beam or X-ray resist composition of the present invention may further contain, if desired, a dye, a pigment, a plasticizer, a photosensitizer, a compound having two or more phenolic OH groups which accelerates the solubility in a developing solution, and the like.

[0194] The compound containing two or more phenolic OH groups, which can be used in the present invention, is preferably a phenol compound having a molecular weight of not more than 1000. The phenol compound needs to contain at least two phenolic hydroxyl groups in the molecule thereof. However, if the number of phenolic hydroxyl groups contained in the phenol compound exceeds 10, the desired effect for improving development latitude is lost. Further, if the ratio of phenolic hydroxyl group to aromatic ring is less than 0.5, the dependence on film thickness becomes large and the development latitude tends to narrow. On the other hand, it is not preferred that the ratio exceeds 1.4, since stability of said resist composition deteriorates and it is difficult to obtain high resolution power and good dependence on film thickness.

[0195] The amount of the phenol compound added is preferably from 2 to 50 % by weight, more preferably from 5 to 30 % by weight, based on the amount of the alkali-soluble resin (d). If the amount of the phenol compound added exceeds 50% by weight, development residue increases adversely and a new problem disadvantageously arises such that the pattern deforms during the development.

[0196] The phenol compound having a molecular weight of not more than 1000 can be easily synthesized by one skilled in the art making reference to the methods described, for example, in Kokai No. H4-122938, Kokai No. H2-28531, U.S. Patent No. 4916210, European Patent 219294, and the like. Specific

examples of the phenol compound are set forth below, however, the compound which can be used in the present invention should not be construed as being limited thereto.

[0197] Resorcin, phloroglucin, 2,3,4-trihydroxybenzophenone, 2,3,4,4'-tetrahydroxy benzophenone, 2,3,4,3',4',5'-hexahydroxybenzophenone, acetone-pyrogallol condensation resins, phloroglucicoids, 2,4,2',4'-biphenyltetrol, 4,4'-thio-bis (1,3-dihydroxy)benzene, 2,2',4,4'-tetrahydroxydiphenyl ether, 2,2',4,4'-tetrahydroxydiphenylsulfoxide, 2,2',4,4'-tetrahydroxydiphenylsulfone, tris (4-hydroxyphenyl)methane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 4,4-(α -ethylbenzylidene)bisphenol, α,α',α'' -tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzene, α,α',α'' -tris(4-hydroxyphenyl)-1-ethyl4-isopropylbenzene, 1,2,2-tris(hydroxyphenyl)propane, 1,1,2-tris(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2,5,5-tetrakis(4-hydroxyphenyl) hexane, 1,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,3-tris(hydroxyphenyl)butane, para

[$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrakis(4-hydroxyphenyl)]-xylene can be exemplified.

[0198] The photosensitive composition of the present invention is applied on support after dissolving components in solvent capable of dissolving each ingredient.

As the solvents used, ethylene dichloride, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanon, γ -butyrolactone, methyl ethyl ketone, 2-methoxyethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethylether acetate, toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methyl methoxymethylpropionate, ethyl ethoxypropanoate, methyl

pyruvate, ethyl pyruvate, propyl pyruvate, N,N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone, tetrahydrofuran, and the like are preferred. These solvents can be used alone or in combination.

[0199] To the solvent, surface active agents other than fluorine type surface active agents and/or silicon type surface active agents, the component (g), can be used. together.

Specifically, nonion type surface active agents such as polyoxyethylene alkyl ethers (ex. polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene cetyl ether, polyoxyethylene oleyl ether, etc.), polyoxyethylene alkylaryl ethers (ex. polyoxyethylene octylphenol ether, polyoxyethylene nonylphenol ether, etc.), polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers, sorbitane aliphatic esters (ex. sorbitane monolaurate, sorbitane monopalmitate, sorbitane monostearate, sorbitane monooleate, sorbitane trioleate, sorbitane tristearate, etc.), polyoxyethylene sorbitane aliphatic esters (ex. polyoxyethylene sorbitane monolaurate, polyoxyethylene sorbitane monopalmitate, polyoxyethylene sorbitane monostearate, polyoxyethylene sorbitane trioleate, polyoxyethylene sorbitane tristearate, etc.), and the like; acrylic or methacrylicpolymer POLYFLOW No.75, No.95, and the like, can be exemplified. The amount of the surface active agents is usually 2 % by weigh or less, preferably 1 % by weight or less to the total weight of solid components in the composition. These interfacial active agents may be added alone, or in combination of at least two kind.

[0200] The electron beam or X-ray resist composition of the present invention is coated on a substrate (e.g., silicon/silicon dioxide coating) for use in the production of a precision integrated circuit element by an appropriate coating

means such as a spinner or coater, and then is directly drawn or is irradiated through a predetermined mask, followed by being baked and developed to thereby obtain a good resist pattern.

[0201] For developing solution of photosensitive compositions of the present invention, aqueous alkali solutions such as inorganic alkali (ex. sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, ammonia water, etc.), primary amines (ex. ethylamine, n-propylamine, etc.), secondary amines (ex. diethylamine, di-n-butylamine, etc.), tertiary amines (ex. triethylamine, methyldiethylamine, etc.), alcoholamines (ex. dimethylethanolamine, triethanolamine, etc.), quaternary ammonium salts (ex. tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, etc.), cyclic amines (ex. pyrrole, piperidine, etc.), and the like, can be used.

Furthermore, suitable quantity amount of alcohols, surface active agents can also be used by adding into the alkali solution above.

[0202]

[Example]

The present invention will be described in greater detail with reference to the following examples, however, the present invention should not be construed as being limited thereto.

[0203]

(Example of synthesizing a positive type electron beam or X-ray resist composition of the present invention)

{Synthesis example 1 : Synthesis of poly(p-hydroxystyrene/styrene) copolymer} 35.25 g (0.2 mole) of p-tert-butoxystyrene monomer and 5.21 g (0.05 mole) of styrene monomer which were respectively dehydrated and purified

by distillation according to the ordinary methods, were dissolved in 100 ml of tetrahydrofuran. The solution, while being stirred under a nitrogen gas stream, was added at 80 degree C three times in the interval of 2.5 hours with each 0.033 g of azobisisobutyronitrile (AIBN), followed by finally being further stirred for five hours to conduct polymerization reaction. The reaction solution was poured into 1200 ml of hexane to precipitate a white resin. The resin obtained, after being dried, was dissolved in 150 ml of tetrahydrofuran. The solution was added with 4 N hydrochloric acid, followed by being refluxed with heating for six hours to hydrolyze the resin; thereafter the hydrolyzed resin was reprecipitated in 5 L of ultra pure water, collected by filter, washed and then dried. The dried resin was further dissolved in 200 ml of tetrahydrofuran, followed by being dropped into 5 L of ultra pure water under strong agitation to reprecipitate the resin. This reprecipitation procedure was carried out three times. The resin obtained was dried in a vacuum dryer at 120 degree C for 12 hours to obtain poly(p-hydroxystyrene/styrene) copolymer.

[0204] {Synthesis example 2 : Synthesis of example resin (b-21)}

32.4 g (0.2 mole) of p-acetoxystyrene and 7.01 g (0.07 mole) of t-butylmethacrylate were dissolved in 120 ml of butylacetate, and then the solution, while being stirred under a nitrogen gas stream, was added at 80 degree C three times in the interval of 2.5 hours with each 0.033 g of azobisisobutyronitrile (AIBN), followed by finally being further stirred for five hours to conduct polymerization reaction. The reaction solution was poured into 1200 ml of hexane to precipitate a white resin. The resin obtained, after being dried, was dissolved in 200 ml of methanol. The solution was added with the aqueous solution of 7.7 g (0.19 mole) of caustic soda/50 ml of water, followed by

being refluxed with heating for one hour to hydrolyze the resin; thereafter followed by dilution of 200 ml of water and then by neutralization with hydrochloric acid to precipitate a white resin. The precipitated resin was collected by filter, washed and then dried. The dried resin was further dissolved in 200 ml of tetrahydrofuran, followed by being dropped into 5 L of ultra pure water under strong agitation to reprecipitate the resin. This reprecipitation procedure was carried out three times. The resin obtained was dried in a vacuum dryer at 120 degree C for 12 hours to obtain poly(p-hydroxystyrene/t-butylmethacrylate) copolymer.

[0205] {Synthesis example 3 : Synthesis of example resin (b-3)} 10 g of poly(p-hydroxystyrene) (manufactured by NihonKanni-Sya: VP-8000) was dissolved in 50 ml of pyridine; and thereafter the solution, while being stirred at a room temperature, was dropped with 3.63 g of dicarbonicacid-t-butyl. After being stirred for three hours at a room temperature, the solution was dropped into the solution of 1 L of ion-exchanged water/20 g of concentrated hydrochloric acid to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filter, washed and then dried to obtain the sample resin (b-3).

[0206] {Synthesis example 4 : Synthesis of example resin (b-33)} 83.1 g (0.5 mole) of p-cyclohexylphenol was dissolved in 300 ml of toluene; and thereafter the solution was added with 150 g of 2-chloroethylvinyleter, 25 g of caustic soda, 5 g of tetrabutylammoniumbromide and 60 g of triethylamine to react at 120 degree C for five hours. The reaction solution was washed with water, and then distilled off an excess amount of chloethylvinyleter and toluene to obtain an oil . The oil obtained was purified by distillation under a reduced pressure to obtain 4-cyclohexylphenoxyethylvinyleter. 20 g of poly(p-hydroxystyrene)

(manufactured by NIPPON SODA Co., Ltd. : VP-8000) and 6.5 g of 4-cyclohexylphenoxyethylvinyleter were dissolved in 80 ml of THF, followed by addition of 0.01 g of p-toluenesulfonic acid to react at a room temperature for 18 hours. The reaction solution was dropped into 5 L of distilled water under strong agitation to precipitate a powder. The powder precipitated was collected by filter and dried to obtain a sample resin (b-33).

[0207] Sample resins (b-4), (b-28) and (b-30) were also synthesized with using corresponding stem polymers and vinyleters according to the same manner.

[0208] (Synthesis example-1 of a dissolution-inhibition agent compound : Synthesis of sample compound 16) 42.4 g (0.10 mole) of 1-[α -methyl- α -(4'-hydroxyphenyl)ethyl]-4-[α' , α' -bis(4''-hydroxyphenyl)ethyl]benzene was dissolved in 300 ml of N,N-dimethylacetoamido, followed by addition of 49.5 g (0.35 mole) of potassium carbonate and of 84.8 g (0.33 mole) of bromoaceticacidcumylester. Thereafter, the solution was stirred at 120 degree C for 7 hours. The reaction mixture was poured into 2 l of ionexchanged water, followed by being neutralized with acetic acid and then being extracted with ethylacetate. The ethylacetate extract solution was concentrated and purified to obtain 70 g of sample compound 16 (, of which all of R were $-\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ group).

[0209] (Synthesis example-2 of a dissolution-inhibition agent compound : Synthesis of sample compound 41) 44 g of 1,3,3,5-tetrakis-(4-hydroxyphenyl)pentane was dissolved in 250 ml of N,N-dimethylacetoamido, followed by addition of 70.7 g of potassium carbonate and then of 90.3 g of t-butylbromoacetate; and thereafter the solution was stirred at 120 degree C for 7 hours. The reaction mixture obtained was poured

into 2 l of ionexchanged water to obtain a viscous substance. The viscous substance obtained was washed by water, followed by purification by column chromatography to obtain 87 g of sample compound 41 (, of which all of R were $-\text{CH}_2\text{COOCC}_4\text{H}_9(\text{t})$).

[0210] (Synthesis example-3 of a dissolution-inhibition agent compound :

Synthesis of sample compound 43) 20 g of $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'',$

α'' ,-hexakis(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triethylbenzene was dissolved in 400 ml of diethyleter. The solution was under a nitrogen gas stream added with 42.4 g of 3,4-dihydro-2H-pyran and hydrochloric acid of an amount workable as a catalyst, followed by reflux for 24 hours. The reaction solution, after the finish of reaction, was added with small amount of caustic soda to filtrate. The filtrate was concentrated, followed by purification by column chromatography to obtain 55.3 g of sample compound 43 (, of which all of R were THP group).

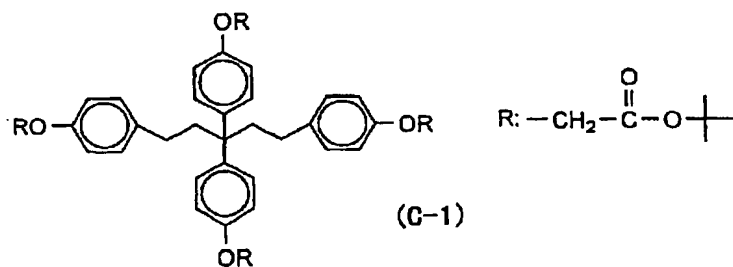
[0211] Example 1 to 26, Comparative example 1 to 3

Each of the component exhibited in the following Table 1 and 2 was dissolved in a solvent by each in 8.2 g of solvent shown in Table 1 and 2, followed by filtration through 0.1 micron-meter of Teflon (a registered trade mark) filter to prepare a resist solution. About thus prepared resin composition, the pictorial image performance of the resist was evaluated by electron beam irradiation according to the following manner.

[0212] The (C-1) and (C-2) in dissolution-inhibition agent (C) exhibited in Table are the following shown below.

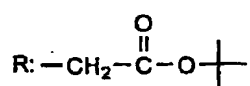
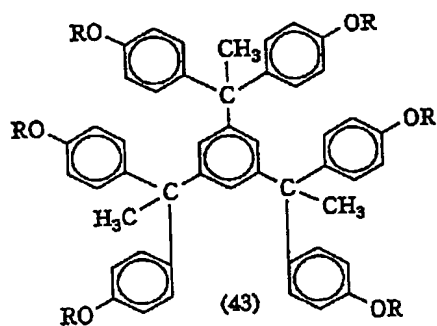
[0213]

(Chemical Formula 64)



[0214]

(Chemical Formula 65)



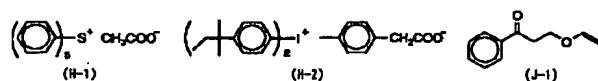
(C-2)

[0215]

The other components in the Table are as follows.

[0216]

(Chemical Formula 66)



[0217] (F) basic compound in the Table is as follows.

(1): 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonene

(2): 2,4,5- triphenylimidazole

(3): tri-n-butylamine

(4): N-hydroxyethylpiperidine

[0218] Component (G), surface active agents are as follows.

W-1: MEGAFAC F176 (made by DAINIPPON INK Co., Ltd.)

W-2: MEGAFAC R08 (made by DAINIPPON INK Co., Ltd.)

W-3: POLYSILOXANE POLYMER KP-341 (made by SHIN-ETSU
CHEMICAL Co.,Ltd.)

W-4: TROY SOL S-366 (made by TROY CHEMICAL Co., Ltd.)

[0219] The solvents in the Table are as follows.

PGMEA: propylene glycol monomethyl ether acetate

PGME: propylene glycol monomethyl ether (1-methoxy-2 -propanol)

EL: ethyl lactate

EEP: ethyl ethoxypropanoate

BL: γ -butyrolactone

CH: cyclohexanone

[0220] Composition and physical properties of the binder resin used, are as follows.

(b-3): p- hydroxystyrene / p-t- butoxycarboxystyrene copolymer (molar ratio:
80/20), weight average molecular weight: 13,000, molecular weight distribution
(Mw/Mn) 1.4

(b-4): p- hydroxystyrene / p- (1-ethoxyethoxy)styrene copolymer
(molar ratio: 70/30), weight average molecular weight: 12,000, molecular weight

distribution (Mw/Mn) 1.3

(b-21): p- hydroxystyrene / t- butyl methacrylate copolymer (molar ratio: 70/30), weight average molecular weight: 16,000, molecular weight distribution

(Mw/Mn) 2.0

(b-22): p-hydroxystyrene / p-(1-t-butoxyethoxy)styrene copolymer (molar ratio: 85/15), weight average molecular weight: 12,000, molecular weight distribution

(Mw/Mn) 1.1

(b-28): p-hydroxystyrene / p-(1-phenethyloxyethoxy)styrene copolymer (molar ratio: 85/15), weight average molecular weight: 12,000, molecular weight distribution (Mw/Mn) 1.2

(b-30): p-hydroxystyrene / p-(1-phenoxyethoxyethoxy)styrene copolymer (molar ratio: 85/15), weight average molecular weight: 13,000, molecular weight distribution (Mw/Mn) 1.2

(PHS): poly-p-hydroxystyrene (made by NIPPON SODA Co.,Ltd., Trade Name: VP-15000)

(PHS/St: the polymer produced in Synthesis Example 1): p-hydroxystyrene / styrene (molar ratio: 80/20), weight average molecular weight: 26,000, molecular weight distribution (Mw/Mn) 1.9

[0221]

[Table 1]

実施例	(a1)成分	(a2)成分	(b)樹脂	(c)成分	その他成分	(f) 塩基性化合物	(g) 界面活性剤	溶 剤
1	(PAG6-2) 0.2g	(I-1) 0.3g	(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
2	(PAG6-6) 0.1g	(I-1) 0.3g	(A-7) 10g			(2) 0.025g	(W-2) 0.03g	PGMEA
3	(PAG6-9) 0.2g	(I-1) 0.4g	(A-14) 10g			(3) 0.025g	(W-3) 0.03g	PGMEA
4	(PAG6-8) 0.2g	(I-9) 0.2g	(A-16) 10g			(4) 0.025g	(W-4) 0.03g	PGMEA
5	(PAG6-16) 0.5g	(I-15) 0.2g	(A-25) 10g		(H-1) 0.5g	(1) 0.03g	(W-1) 0.03g	PGMEA
6	(PAG6-17) 0.3g	(I-15) 0.5g	(A-36) 10g			(2) 0.05g	(W-4) 0.03g	PGMEA
7	(PAG6-26) 0.6g	(I-15) 0.1g	(A-38) 10g			(2) 0.02g	(W-2) 0.03g	PGMEA
8	(PAG6-22) 0.3g	(II-1) 0.4g	(A-41) 10g			(2) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
9	(PAG6-21) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-43) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	EL/EEP=8/2
10	(PAG6-25) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-48) 9g	(C-2) 1g		(1) 0.025g	(W-4) 0.03g	EL/EEP=8/2
11	(PAG6-18) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-49) 10g			(4) 0.015g	(W-2) 0.03g	EL/EEP=8/2
12	(PAG6-18) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-51) 10g			(3) 0.01g	(W-4) 0.05g	EL/EEP=8/2
13	(PAG6-20) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-3) 10g			(2) 0.02g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
14	(PAG6-2) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-7) 10g			(2) 0.025g	(W-4) 0.05g	EL/EEP=8/2
15	(PAG6-16) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-22) 10g			(1) 0.025g	(W-2) 0.03g	EL/EEP=8/2
16	(PAG6-2) 0.2g	(I-2) 0.1g	(A-25) 10g			(1) 0.025g	(W-2) 0.03g	CH
17	(PAG6-28) 0.2g	(PAG4-5) 0.2g	(A-36) 10g			(4) 0.005g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
18	(PAG6-29) 0.2g	(PAG4-3) 0.5g	(A-38) 10g			(3) 0.005g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
19	(PAG6-30) 0.2g	(PAG4-17) 0.4g	(A-41) 10g		(H-1) 0.5g		(W-2) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
20	(PAG6-31) 0.2g	(PAG4-32) 0.5g	(A-43) 10g		(H-2) 0.5g		(W-3) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
21	(PAG6-28) 0.2g	(PAG3-16) 0.2g	(A-35) 10g			(1) 0.025g (2) 0.025g	(W-4) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
22	(PAG6-29) 0.2g	(PAG3-21) 0.2g	(A-48) 9g		(J-1) 0.5g	(3) 0.005g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2

[0222]

[Table 2]

実施例	(a1)成分	(a2)成分	(b)樹脂	(c)成分	その他成分	(f) 塩基性化合物	(g) 界面活性剤	溶 剤
23	(PAG6-30) 0.2g	(I-9)と(II-1)の混合物 0.2g	p-PHS 7.5g	(C-2) 2.5g		(2) 0.1g	(W-4) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
24	(PAG6-2) 0.2g	(I-1) 0.5g	m-PHS 9g	(C-1) 1g	(H-2) 0.5g	(1) 0.06g	(W-2) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
25	(PAG6-18) 0.2g	(II-1) 0.5g	p-PHS 8.5g	(C-1) 1g	(J-1) 0.5g	(1) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA/BL=8/2
26	(PAG6-27) 0.4g	(III-1) 0.3g	PHS/ST 9g	(C-2) 1g		(1) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA
比較例								
1	—	(I-1) 0.3g	(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
2	(PAG6-2) 0.2g		(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
3								

[0223] A: Evaluation on electron beam irradiation

(The evaluation method) The photosensitive resin was uniformly coated on a silicon wafer subjected to treatment with hexamethyldisilazane using a spin

coater and dried by heating at 120 degree C for 60 seconds on a hot plate to prepare a resist film having a thickness of 0.8 micron-meter. The resist film was subjected to irradiation by an electron beam lithography device (acceleration voltage 50 keV, beam diameter 0.20 micron-meter), followed, just after the finish of irradiation, by being subjected to heating at 110 degree C for 90 seconds on a hot plate. Then, the resist film was developed with a 2.38 % by weight of aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide at 23 degree C for 60 seconds, rinsed with pure water for 30 seconds and dried. Thus obtained sample formed with a line-and-space pattern was evaluated by a scanning electron microscope on the sensitivity, resolution power and PCD.

[0224] (Sensitivity evaluation method) The sensitivity is represented by an irradiation amount to reproduce a mask pattern of a line-and-space pattern (1/1) of 0.18 micron-meter.

(Resolution power evaluation method) The resolution power is represented by a threshold resolution power in the irradiation amount necessary for reproducing a mask pattern of a line-and-space pattern (1/1) of 0.18 micron-meter.

[0225]

(PCD evaluation method) The resist film obtained according to the method described above had been left in the electron beam lithography device under a high vacuum atmosphere for 120 minutes, followed by formation of a resist pattern according to the same manner. A threshold resolution power was measured, in which the irradiation amount was same to that obtained by the sensitivity evaluation method described above wherein the resist film was not left under a high vacuum for 120 minutes after the film formation but immediately

irradiated. When the threshold resolution power becomes closer to the threshold resolution power obtained in above description, the PCD stability results better.

[0226]

[Table 3]

实施例	解像力(μm)	PCD(μm)
1	0.11	0.11
2	0.11	0.11
3	0.11	0.11
4	0.10	0.10
5	0.10	0.10
6	0.10	0.10
7	0.10	0.10
8	0.115	0.115
9	0.115	0.115
10	0.115	0.115
11	0.115	0.115
12	0.115	0.115
13	0.11	0.11
14	0.11	0.11
15	0.10	0.10
16	0.10	0.10
17	0.10	0.10
18	0.10	0.10
19	0.10	0.10
20	0.11	0.11
21	0.11	0.11
22	0.115	0.115
23	0.115	0.115
24	0.15	0.15
25	0.10	0.10
26	0.115	0.115
比较例 1	0.115	0.14
比较例 2	0.115	0.15

[0227]

From the results shown in Table 3, it can be seen that the positive type electron beam resist composition of the present invention has high resolution, good irradiation margin and good focus depth. Furthermore, all of the results of the pattern profile evaluation on the examples of from 1 to 26 were good. However, the results on the comparative example evaluated in the same manner

appeared the inverse tapered profile.

[0228] B. Evaluation on X-ray irradiation

Each of the component of the example of from 15 to 22 exhibited in the following Table 1 and 2 was filtered through 0.1 micron-meter of Teflon filter to prepare resist solution. The resist solution was uniformly coated on a silicon wafer subjected to treatment with hexamethyldisilazane using a spin coater and dried by heating at 120 degree C for 90 seconds on a hot plate to prepare a resist film having a thickness of 0.35 micron-meter.

[0229] The resist film was irradiated by a X-ray equal magnification projection device (XRS-200, gap value 20 micron-meter), followed just after the irradiation by heating at 110 degree C for 90 seconds on a hot plate. Then, the resist film was developed with a 2.38 % by weight of aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide at 23 degree C for 60 seconds, rinsed with pure water for 30 seconds and dried. The line-and-space pattern and the contact hole pattern which were thus formed were observed by a scanning electron microscope to evaluate the sensitivity and resolution power.

[0230] (Sensitivity evaluation method) The sensitivity is represented by an irradiation amount to reproduce 0.18 micron-meter of a contact hole pattern.

(Resolution power evaluation method) The resolution power is represented by a threshold resolution power in the irradiation amount necessary for reproducing 0.18 micron-meter of a contact hole pattern.

[0231]

[Table 4]

実施例(EB)	感度(mJ/cm ²)	解像力(μm)	プロファイル
15	30	0.08	矩形
16	40	0.09	矩形
17	60	0.10	矩形
18	50	0.10	矩形
19	60	0.09	矩形
20	70	0.09	矩形
21	90	0.10	矩形
22	70	0.10	矩形

[0232] From the results, it can be seen that the composition of the present invention also has high sensitivity and high resolution power even with the X-ray irradiation.

[0233] The examples of the negative type electron beam or X-ray resist composition of the present invention are described below.

(Example of synthesizing a negative type electron beam or X-ray resist composition of the present invention)

1. Synthesis example of constituent material

(1) Alkali-soluble resin

1) 14.8 g of 5-vinyl-1,3-benzodioxole and 108.1 g of 4-hydroxystyrene were added with 270 ml of dehydrated THF, followed by being heated at 70 degree C under a nitrogen gas stream. When the reaction temperature had become stable, the solution was added with V-601 manufactured by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. in the amount corresponding 2.5 % of the total molar number of the monomers described above; and thereafter the reaction was commenced. After the reaction elapsed for 6 hours, the reaction mixture was diluted with THF, followed by being poured in a large amount of hexane to

precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration, and reprecipitated twice with a THF-hexane solution, followed by being dried under a reduced pressure to obtain the resin (P-1). The molecular weight of resin obtained was measured by GPC, and was 17,000 of weight average molecular weight (Mw) in terms of polystyrene and the molecular weight distribution (M_w/M_n) = 2.15.

2) According to the same manner described above, the precursor resins of from (P-2) to (P-5), (P-9) and (P-11) were obtained.

[0234] 3) 148.2 g of 5-vinyl-1,3-benzodioxole was added with 270 ml of dehydrated THF, followed by being heated at 70 degree C under a nitrogen gas stream. When the reaction temperature had become stable, the solution was added with V-601 manufactured by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. in the amount corresponding 2.5 % of the total molar number of the monomers described above; and thereafter the reaction was commenced. After the reaction elapsed for 6 hours, the reaction mixture was diluted with THF, followed by being poured in a large amount of hexane to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration, and further reprecipitated twice with a THF-hexane solution, followed by being dried under a reduced pressure to obtain a resin. 30 g of the resin obtained was dissolved in 300 ml of 1,2-dichloroethane. The solution was added under a nitrogen gas stream with an appropriate amount of methylene chloride solution of borontribromide-methylsulfide complex, followed by being refluxed with heating for four hours, and then cooled down. The reaction time was determined by a pre-experiment such that the reaction solution had been sampled in small amount in a predetermined time interval during the reaction proceeding, and a polymer

was taken out from the sampled by addition of methanol to monitor a decomposition rate based on ^{13}C -NMR. The reaction solution was added with methanol and condensed. The residue of the solution was re-dissolved by addition of acetone/methanol, followed by being poured into degassed water to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration, and dried under a reduced pressure to obtain the resin (P-3). The molecular weight of resin obtained was measured by GPC, and was 14,000 of weight average molecular weight (Mw) in terms of polystyrene and the molecular weight distribution (Mw/Mn) = 2.21.

4) According to the same manner described above, the resin (P-4) was obtained.

[0235] 5) 218.8 g of monomer which is 4-vinylcatechol protected by imidazole and t-butyldimethylsilylchloride according to an ordinarily method, 29.6 g of 5-vinyl-1,3-benzodioxole and 44.1 g of 4-t-butoxycarbonyloxystyrene were added with 270 ml of dehydrated THF, followed by being heated at 70 degree C under a nitrogen gas stream. When the reaction temperature had become stable, the solution was added with V-601 manufactured by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. in the amount corresponding 2.5 % of the total molar number of the monomers described above; and thereafter the reaction was commenced. After the reaction elapsed for 6 hours, the reaction mixture was diluted with THF, followed by being poured in a large amount of hexane to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration, and further reprecipitated twice with a THF-hexane solution, followed by being dried under a reduced pressure to obtain a resin. The resin obtained was treated with a fluorine ion according to an ordinarily method, followed by de-protection to obtain a resin

(P-6). The molecular weight of the resin obtained was measured by GPC, and was 16,000 of weight average molecular weight (M_w) in terms of polystyrene and the molecular weight distribution (M_w/M_n) = 2.30.

6) According to the same manner described above, the resin (P-8) and the resin (P-10) were obtained.

[0236]

7) 20 g of precursor polymer obtained in the same manner above described in 1) was added with 80 ml of dehydrated THF. The solution was added with 1.4 g of β -cyclohexylethylvinylether and 10 mg of p-toluenesulfonic acid, followed by being stirred at a room temperature for one hour and then added with triethylamine. The reaction solution was poured into water to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration and dried under a reduced pressure to obtain a resin (P-7). The molecular weight of the resin obtained was measured by GPC, and was 19,000 of weight average molecular weight (M_w) in terms of polystyrene and the molecular weight distribution (M_w/M_n) = 2.20.

[0237] 8) A mixture consisted of 211.0 g (0.9 ml) of monomer which is 4-hydroxystyrene protected by imidazole and t-butyldimethylsilylchloride according to an ordinary method, 14.8 g (0.1 mole) of 5-vinyl-1,3-benzodioxole and 270 ml of degassed and dehydrated THF, and 12 mmole of s-butyllithium were contained at -78 degree C in a sealed tube, followed by commencement of reaction by breaking a glass sealing. After the reaction elapsed for 3 hours, the reaction was terminated with degassed methanol. The reaction solution was poured in a large amount of hexane to precipitate a powder. The precipitated powder was collected by filtration, and further reprecipitated twice with a

THF-hexane solution, followed by being dried under a reduced pressure to obtain a resin. The resin obtained was treated with a fluorine ion according to an ordinary method, followed by de-protection to obtain a resin (P-14). The molecular weight of the resin obtained was measured by GPC, and was 10,000 of weight average molecular weight (Mw) in terms of polystyrene and the molecular weight distribution (Mw/Mn) = 1.10.

9) According to the same manner described above, the resin (P-15) was obtained.

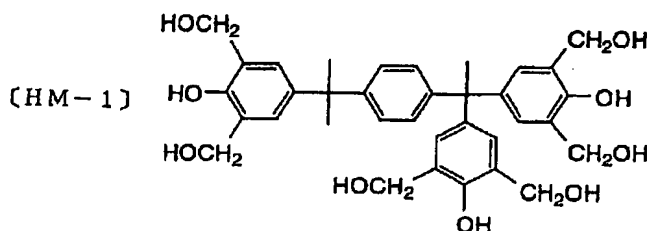
[0238] (2) Crosslinking agent

Synthesis of crosslinking agent [HM-1]

20 g of 1-[α -methyl- α -(4-hydroxyphenyl)ethyl]-4-[α , α -bis(4-hydroxyphenyl)ethyl]benzene (manufactured by HONSHU CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd. : Trisp-PA) was added into 10 % aqueous solution of potassium hydroxide, followed by being stirred to be dissolved. The solution was added, under being stirred, little by little for one hour at a room temperature with 60 ml of 37 % of aqueous solution of formalin. The solution was further stirred under a room temperature for six hours, followed by being poured into diluted aqueous solution of sulfonic acid to precipitate. The precipitated was filtered and fully washed with water, followed by re-crystallization with 30 ml of methanol to obtain 20 g of a white powder of phenol derivative [HM-1] having hydroxymethyl group, of which structure is exhibited below. The purity of the powder was 92 % measured by a liquid chromatography method.

[0239]

(Chemical Formula 67)

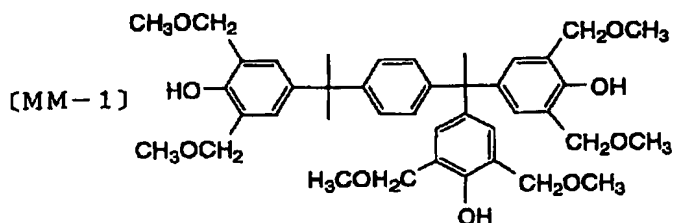


[0240] Synthesis of crosslinking agent [MM-1]

20 g of the phenol derivative [HM-1] having hydroxymethyl group obtained in the above synthetic example was added into 1 liter of methanol, followed by being heated and stirred to be dissolved. The solution was added with 1 ml of concentrated sulfuric acid, followed by being refluxed with heating for 12 hours. After the reaction finished, the reaction solution was cooled down, followed by addition of 2 g of potassium carbonate. The mixture, after being fully condensed, was added with 300 ml of ethyl acetate. The solution was washed with water, followed by being condensed and dried to obtain 22 g of a white solid of phenol derivative [MM-1] having methoxymethyl group, of which structure is exhibited below. The purity of the solid was 90 % measured by a liquid chromatography method.

[0241]

(Chemical Formula 68)

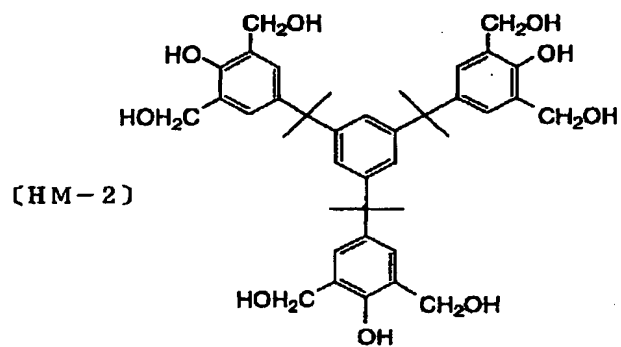


[0242]

Furthermore, the phenol derivatives shown below were synthesized in the same manner.

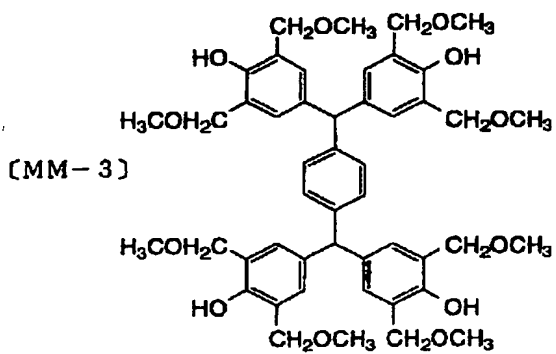
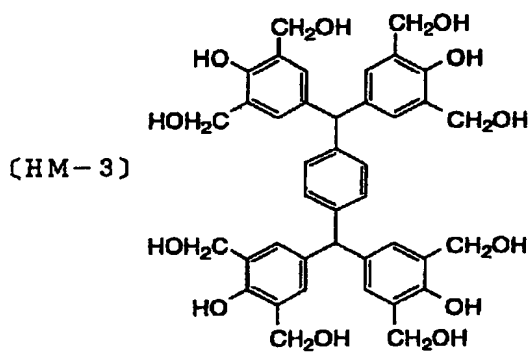
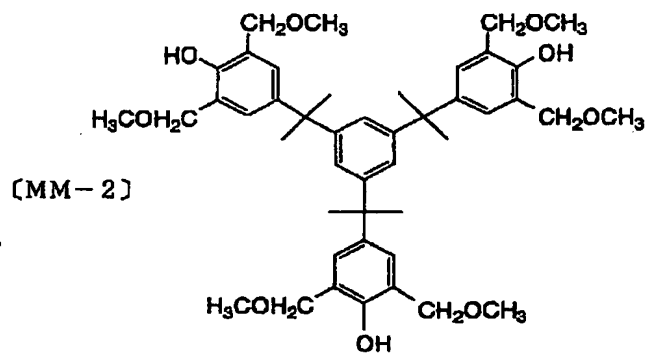
[0243]

(Chemical Formula 69)



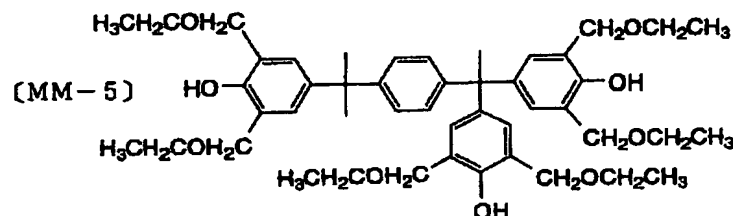
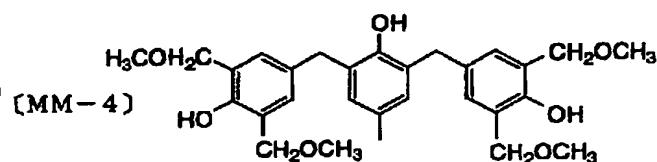
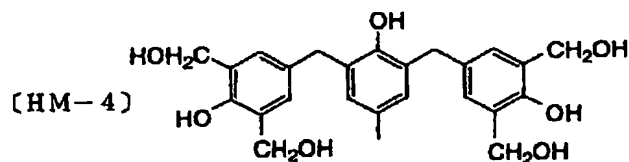
[0244]

(Chemical Formula 70)



[0245]

(Chemical Formula 71)



[0246] 2. Example [Examples, Comparative example]

(1) Resist coating

With using each of the compounds constituting the present invention and the comparative compounds selected from the group of synthetic examples described above, the solutions of photoresist composition were prepared for each solution in a manner such as the component combination exhibited in the following Table 5 and 12 % of solid content contained. Each sample solution was filtered through 0.1 micron-meter filter, coated on a silicon wafer using a spin coater and dried by heating at 110 degree C for 90 seconds on a vacuum absorption type hot plate to prepare a resist film having a thickness of 0.3 micron-meter.

[0247]

[Table 5]

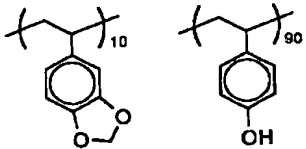
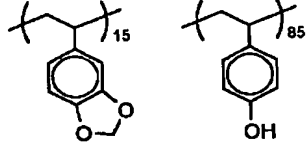
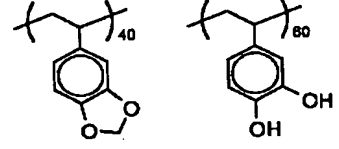
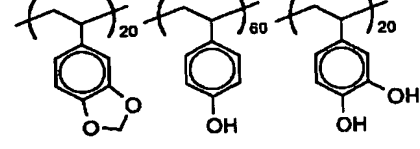
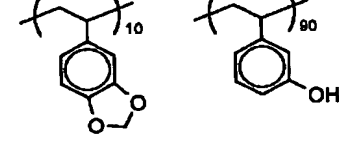
実施例	(a1)成分	(a2)成分	樹脂 (10.0g)	架橋剤	塩基性化合物	界面活性剤 (0.0003g)	溶剤
2-1	(PAG6-2) 0.1g	(I-1) 0.5g	P-1	(MM-1) 1.5g	—	W-1	PGMEA
2-2	(PAG6-8) 0.25g	(III-1) 0.25g	P-2	(MM-3) 2.5g	—	W-1	PGMEA
2-3	(PAG6-9) 0.2g	(I-8) 0.3g	P-3	(MM-4) 2.0g	(1) 0.01g	W-1	PGMEA
2-4	(PAG6-8) 0.5g	(I-1) 0.1g (PAQ4-32) 0.2g	P-4	(MM-2) 2.0g	(1) 0.02g	W-2	PGMEA/PGME=8/2
2-5	(PAG6-18) 0.3g	(I-15) 0.2g	P-5	(MM-6) 2.0g	(1) 0.001g	W-2	EL/EOP=8/2
2-6	(PAG6-28) 0.5g	(II-1) 0.05g (PAQ4-3) 0.05g	P-6	(HM-1) 2.0g	(2) 0.1g	W-2	EL/EOP=8/2
2-7	(PAG6-22) 0.8g	(II-1) 0.1g	P-7	(MM-1) 2.0g	(2) 0.01g	W-2	PGMEA/PGME=8/2
2-8	(PAG6-21) 0.1g	(I-1) 0.6g	P-8	(MM-1) 3.0g	(2) 0.01g	W-2	PGMEA/BL=8/2
2-9	(PAG6-25) 0.3g	(I-8)と(II-1)の混合物 0.3g	P-9	(MM-3) 1.5g	(2) 0.01g	W-3	PGMEA
2-10	(PAG6-17) 0.4g	(I-1) 0.2g (II-1) 0.2g	P-10	(MM-3) 2.5g	(2) 0.01g	W-3	PGMEA
2-11	(PAG6-18) 0.05g	(PAQ4-3) 0.7g	P-11	(MM-1) 2.0g	(3) 0.005g	W-4	PGMEA
2-12	(PAG6-28) 0.1g	(PAQ4-17) 0.1g	P-12	(CL-2) 3.0g	(3) 0.02g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-13	(PAG6-28) 0.2g	(PAQ4-5) 0.2g	P-13	(HM-1) 1.5g (CL-3) 0.5g	(3) 0.01g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-14	(PAG6-30) 0.4g	(PAQ4-32) 0.2g	P-7	(MM-1) 2.0g (CL-1) 2.0g	(4) 0.005g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-15	(PAG6-31) 0.25g	(PAG3-16) 0.25g	P-10	(CL-2) 2.5g	(4) 0.02g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-16	(PAG6-27) 0.5g	(PAG3-21) 0.5g	P-1	(CL-3) 2.5g	(1) 0.005g (2) 0.005g	W-4	PGMEA
比較例 2-1	(PAG6-2) 0.1g	—	P-1	(MM-1) 1.5g	—	W-1	PGMEA
比較例 2-2	—	(III-1) 0.25g	P-2	(MM-3) 2.5g	—	W-1	PGMEA

[0248] The abbreviations used in Table 5 represent as follows.

<Resin>

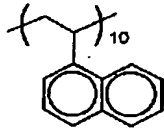
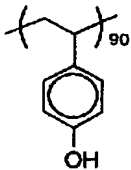
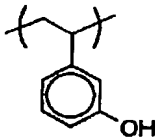
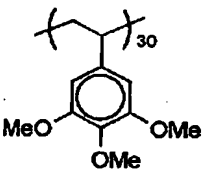
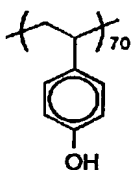
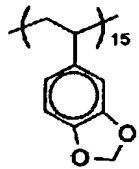
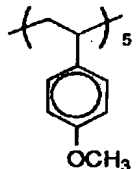
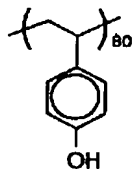
[0249]

(Chemical Formula 72)

		Mw	Mw/Mn
P-1		17,000	2.15
P-2		15,500	1.97
P-3		14,000	2.21
P-4		15,000	2.05
P-5		18,000	1.80

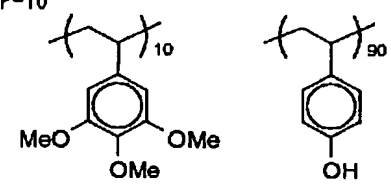
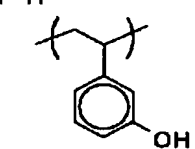
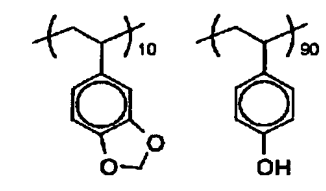
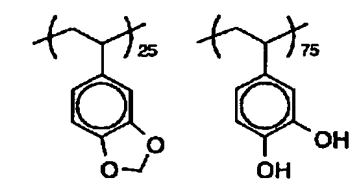
[0250]

(Chemical Formula 73)

		Mw	Mw/Mn
P-6	 	16,000	2.30
P-7		19,000	2.2
P-8	 	21,000	2.10
P-9	  	23,000	2.30

[0251]

(Chemical Formula 74)

	Mw	Mw/Mn
<p>P-10</p> 	15,000	1.95
<p>P-11</p> 	12,000	1.2
<p>P-14</p> 	10,000	1.10
<p>P-15</p> 	9,000	1.07

[0252] P-12: poly-(p-hydroxystyrene) (made by NIPPON SODA Co.,Ltd., Trade Name: VP-8000)

Mw 10, 000 Mw / Mn =1.2

P-13: novolac resin

m-cresol / p-cresol =45/55 (molar ratio)

Mw 6 ,500

[0253]

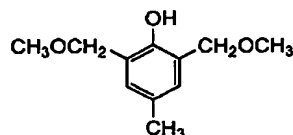
(Chemical Formula 75)

(架橋剤)

CL-1:

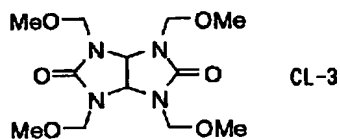


CL-2:



[0254]

(Chemical Formula 76)



[0255] A: Evaluation on irradiation with electron beam

(The evaluation method) The resist film was subjected to irradiation by an electron beam lithography device (acceleration voltage 50 keV). After the irradiation, each film was subjected to heating at 110 degree C for 60 seconds on a vacuum absorption type hot plate, followed by dipping for 60 seconds in a 2.38 % by weight of aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide (TMAH), rinsed with pure water for 30 seconds and dried. The cross sectional form of the pattern obtained was observed by a scanning electron microscope to evaluate the resolution power, the irradiation margin and the depth of focus. The results of performance evaluation are listed in Table 6.

[0256] (Sensitivity evaluation method) The sensitivity is represented by an irradiation amount to reproduce a mask pattern of a line-and-space pattern (1/1) of 0.16 micron-meter.

(Resolution power evaluation method) The resolution power is represented by a threshold resolution power in the irradiation amount necessary for reproducing a mask pattern of a line-and-space pattern (1/1) of 0.16 micron-meter.

[0257] (PCD evaluation method) The resist film obtained according to the method described above had been left in the electron beam lithography device under a high vacuum atmosphere for 120 minutes, followed by formation of a resist pattern according to the same manner. A threshold resolution power was measured, in which the irradiation amount was same to that obtained by the sensitivity evaluation method described above wherein the resist film was not left under a high vacuum for 120 minutes after the film formation but immediately irradiated. When the threshold resolution power becomes closer to the threshold resolution power obtained in above description, the PCD stability results better.

[0258]

[Table 6]

実施例	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力(μm)	PCD(μm)
2-1	5	0.09	0.09
2-2	3	0.11	0.11
2-3	13	0.12	0.12
2-4	10	0.11	0.11
2-5	11	0.10	0.10
2-6	15	0.11	0.11
2-7	11	0.10	0.10
2-8	17	0.12	0.12
2-9	16	0.13	0.13
2-10	15	0.11	0.11
2-11	16	0.12	0.12
2-12	20	0.15	0.15
2-13	22	0.16	0.16
2-14	19	0.15	0.15
2-15	24	0.14	0.14
2-16	25	0.15	0.15
比較例 2-1	35	0.20	0.25
比較例 2-2	19	0.16	0.23

[0259] [Explanation on the evaluation results] As shown in Table 6, it can be seen that the resist compositions of the present invention which use two kinds of acid generating agent in combination have high sensitivity and high resolution power. Particularly their PCDs are good in comparison with that of the resist compositions of the comparative examples which individually use the respective acid generating agent.

[0260] Furthermore, in the evaluation on pattern profile of example of from 2-1 to 2-16, their profiles were good in all cases. However, in the evaluation for comparative example in the same manner, their profiles became tapered profile.

[0261] Moreover, the evaluations were carried out with using the resin (P-14) and (P-15) under the manner same to that of above described example 2-10 except the used resin. As the result, the cases using the resin (P-14) and (P-15) have obtained remarkable effect as well as example 2-10.

[0262] B. Evaluation on X-ray irradiation

Each of the component of the example of from 2-1 to 2-5 exhibited in Table 5 was dissolved by each with 10.2 g of propyleneglycolmonomethyleteracetate, followed by filtration through 0.1 micron-meter of Teflon filter to prepare resist solutions. The resist solution was uniformly coated on a silicon wafer subjected to treatment with hexamethyldisilazane using a spin coater and dried by heating at 120 degree C for 90 seconds on a hot plate to prepare a resist film having a thickness of 0.35 micron-meter.

[0263] The resist film was irradiated by a X-ray equal magnification projection device (XRS-200, gap value 20 micron-meter), followed just after the irradiation by heating at 110 degree C for 90 seconds on a hot plate. Then, the resist film was developed with a 2.38 % by weight of aqueous solution of tetramethylammoniumhydroxide at 23 degree C for 60 seconds, rinsed with pure water for 30 seconds and dried. The line-and-space pattern and the contact pattern which were thus formed were observed by a scanning electron microscope to evaluate the sensitivity and resolution power.

[0264] (Sensitivity evaluation method) The sensitivity is represented by an irradiation amount to reproduce a mask pattern of a line-and-space pattern (1/1) of 0.18 micron-meter.

(Resolution power evaluation method) The resolution power is represented by a threshold resolution power in the irradiation amount necessary for reproducing a mask pattern of a line-and-space pattern (1/1) of 0.18 micron-meter.

[0265]

[Table 7]

实施例	感度(mj/cm ²)	解像力(μ m)
2-1	40	0.09
2-2	58	0.10
2-3	62	0.10
2-4	50	0.09
2-5	38	0.08

[0266] From the results, it can be seen that the resist composition of the present invention also has high sensitivity and high resolution power even with the X-ray irradiation.

[0267] The electron beam or X-ray resist composition of the present invention can provide an electron beam or X-ray resist composition which has high sensitivity and high resolution power, and moreover is excellent in PCD.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-49155

(P2002-49155A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3		5 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-233216 (P2000-233216)

(22) 出願日 平成12年8月1日 (2000.8.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度、高解像力を有し、PCDに優れ、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることができる電子線又はX線レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物、(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型電子線又はX線レジスト組成物において、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が、特定のスルホン酸エステルと特定のオニウムスルホン酸塩を含有することを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、

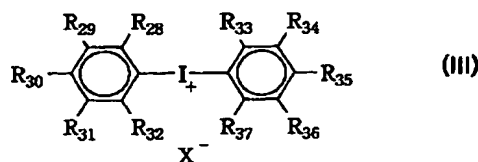
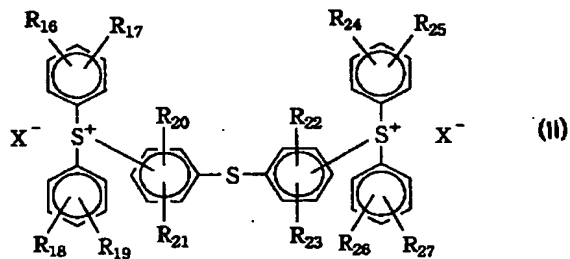
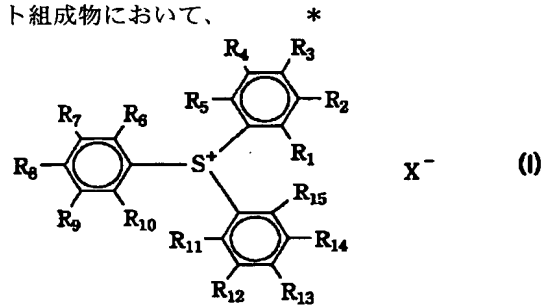
該 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が (a 1) N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および (a 2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項2】 (c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項3】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、



式中、R₁～R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン

* 該 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が (a 1) N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および (a 2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項4】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂

(e) 酸の作用により上記樹脂と架橋する架橋剤を含有するネガ型電子線、X線レジスト組成物において、

該 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が (a 1) N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および (a 2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするネガ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項5】 (a 2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩から選ばれるオニウムスルホン酸塩が下記一般式 (I) ～ (III) で示される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【化1】

原子、又は-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇、R₂₈～R₃₇のうち、2つ

(3)

3

以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。X⁻は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキルスルホン酸アニオン、置換基を有していてもよいアリールスルホン酸アニオン、樟脳スルホン酸アニオンを示す。

【請求項6】前記X⁻がフッ素原子を有するアニオンであることを特徴とする請求項5に記載の電子線、X線レジスト組成物。

【請求項7】(J)カチオン重合性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～3、5～6のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子線およびX線レジスト組成物に関し、電子線およびX線で照射して得られるパターンプロファイルに優れた電子線又はX線レジスト組成物に関する。ここでPCD(Post Coating Delay)安定性とは、シリコンウェハーにレジスト組成物を塗布後、電子線照射装置内で高真空下放置した場合の塗膜安定性である。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成用のレジストとして、電子線、X線レジストが注目されている。

【0003】しかしながら、電子線レジストの場合、入射する電子が電荷を持ち、レジストを構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼしあうため、電子線がレジスト膜に入射すれば必ず散乱が起こる。そのため照射部では、レジスト膜表面よりも底部のほうが照射面積が大きくなってしまい、ポジ型レジストの場合、逆テーパー形状と呼ばれるパターンプロファイルになるという問題があった。一方、ネガ型レジストの場合、テーパー形状と呼ばれるパターンプロファイルになるという問題があった。

【0004】また、微細パターンを解像するためにビーム径を絞って照射しても、この散乱によって照射面積が広がり、解像力が劣化するという問題もあった。また、従来のレジストでは感度が低く、集積回路の製造においてはスループットが問題となっていた。この観点から従来の電子線、X線よりもさらに高い感度のレジストが求められている。このように、従来のKrFエキシマレーザーレジストをそのまま電子線でパターン照射しても、感度、解像力、パターンプロファイルなどの性能において、満足できる結果はほとんど得られない。また、電子線照射装置内の高真空下での経時での安定性(PCD)についても悪化し、パターン寸法が変動してしまうというこれまでの紫外線レジストでは生じなかった問題が生じている。さらに次世代のX線レジストでは従来のKrFエキシマレーザーレジストを用いた場合、感度、解像

4

力に大きな問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度、高解像力を有し、PCDに優れ、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることができる電子線又はX線レジスト組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記の電子線およびX線レジスト組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【0007】(1)(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(b)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、該(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【0008】(2)(c)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【0009】(3)(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(c)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物

(d)水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、該

(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【0010】(4)(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(d)水に不溶でアルカリ現像液に可溶性樹脂

(e)酸の作用により上記樹脂と架橋する架橋剤を含有するネガ型電子線、X線レジスト組成物において、該

(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするネガ型電子線、X線レジスト組成物。

(4)

5

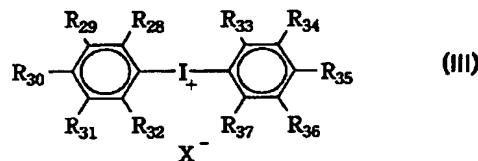
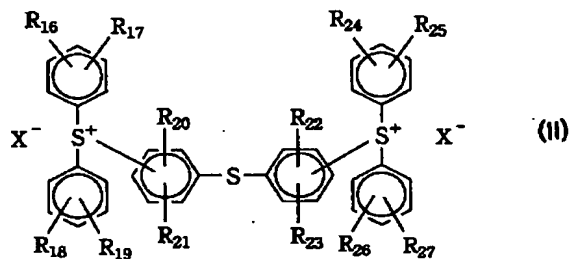
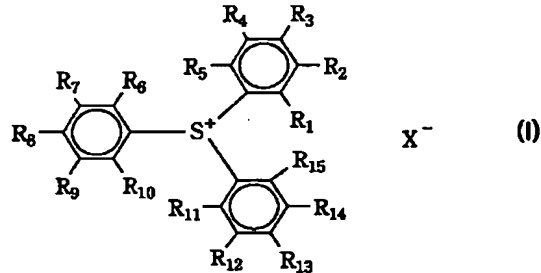
6

【0011】(5) (a2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩から選ばれるオニウムスルホン酸塩が下記一般式(I)～(III)で示される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする前記 *

* (1)～(4)のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【0012】

【化2】



【0013】式中、R₁～R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇、R₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。X⁻は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキルスルホン酸アニオン、置換基を有していてもよいアリールスルホン酸アニオン、樟脳スルホン酸アニオンを示す。

【0014】(6) 前記X⁻がフッ素原子を有するアニオンであることを特徴とする前記(5)に記載の電子線、X線レジスト組成物。

(7) (J) カチオン重合性化合物をさらに含有することを特徴とする上記(1)～(3)、(5)～(6)のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電子線およびX線レジスト組成物について詳細に説明する。

(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(以下、「成分(a)」ともいう)

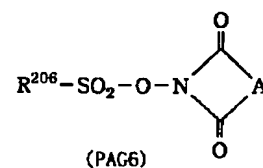
成分(a)は、(a1) N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有する化合物である。

【0016】(a1) N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル

N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステルとしては、下記一般式(PAG6)で表される化合物が挙げられる。

【0017】

【化3】



【0018】R²⁰⁶は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換もしくは未置換のアリール基、樟脳基を示す。Aは置換基を有していてもよい直鎖、分岐アルキル基、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子を

(5)

7

んでいてもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリーレン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。

【0019】R²⁰⁶の直鎖、分岐、環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～20個の直鎖又は分岐アルキル基及びシクロプロピル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0020】また、R²⁰⁶のアラルキル基としてはベンジル基もしくはフェネチル基のような炭素数7～12個のアラルキル基が挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としては、炭素数1～4の低級アルキル基、炭素数1～4の低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。R²⁰⁶のアリー

ル基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基が挙げられる。

【0021】Aのアルキレン基としては、直鎖又は分岐の炭素数1～10個のアルキレン基あるいはヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環の環状アルキレン基が挙げられる。直鎖又は分岐のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はオクチレン基などがあげられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリー

ル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0022】アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基のような炭素数1～20個のアルコキシ基又はエトキシエトキシ基などの置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。スルホニルアミノ基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基など炭素数1～4個のスルホニルアミノ基、*p*-トルエンスルホニルアミノ基のような置換または無置換のベンゼンスルホニルアミノ基があげられる。アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、エトキシエトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基などの炭素数2～20個のアルコキシカルボニル基が

8

げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0023】環状アルキレン基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルキレン基、7-オキサビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプチレン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルキレン基が挙げられる。シクロアルキレン基の好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0024】アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0025】アルケニレン基としては炭素数2～4個のアルケニレン基があげられ、例えばエテニレン基、プテニレン基等が挙げられ、アルケニレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0026】環状アルケニレン基としてはシクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルケニレン基、7-オキサビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプテニレン基、ノルボルネニレン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルケニレン基が挙げられる。アラルキレン基としては、トリレン基、キシリレン基などが挙げられ、その置換基としてはアリーレン基で挙げた置換基をあげることができる。

【0027】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

(6)

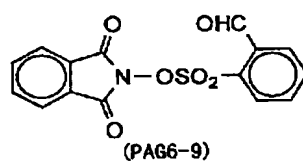
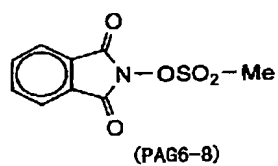
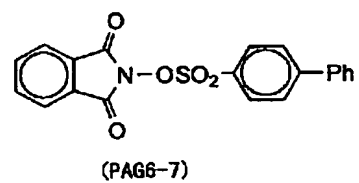
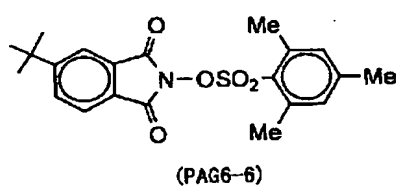
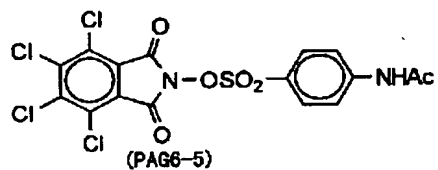
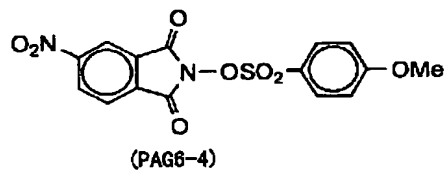
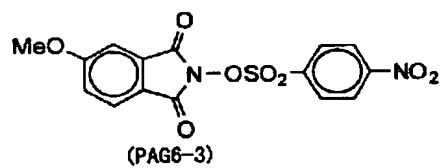
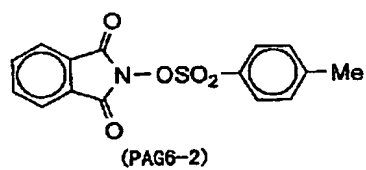
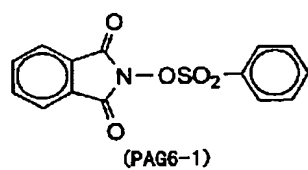
10

れるが、これらに限定されるものではない。

【0028】

* 【化4】

*



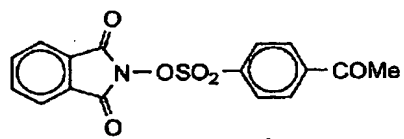
【0029】

【化5】

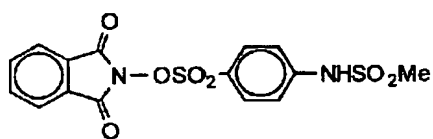
(7)

11

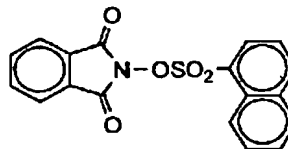
12



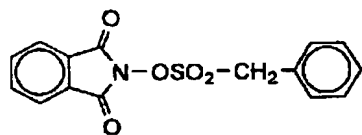
(PAG6-10)



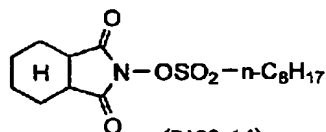
(PAG6-11)



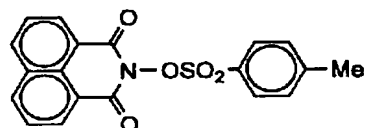
(PAG6-12)



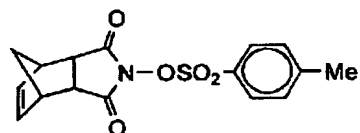
(PAG6-13)



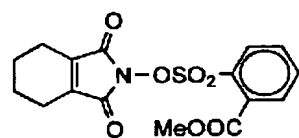
(PAG6-14)



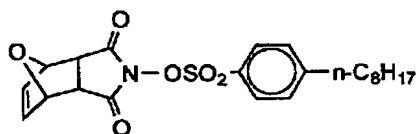
(PAG6-15)



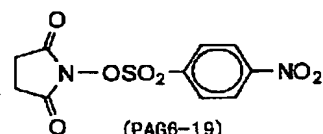
(PAG6-16)



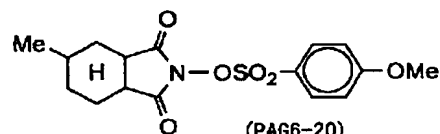
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)

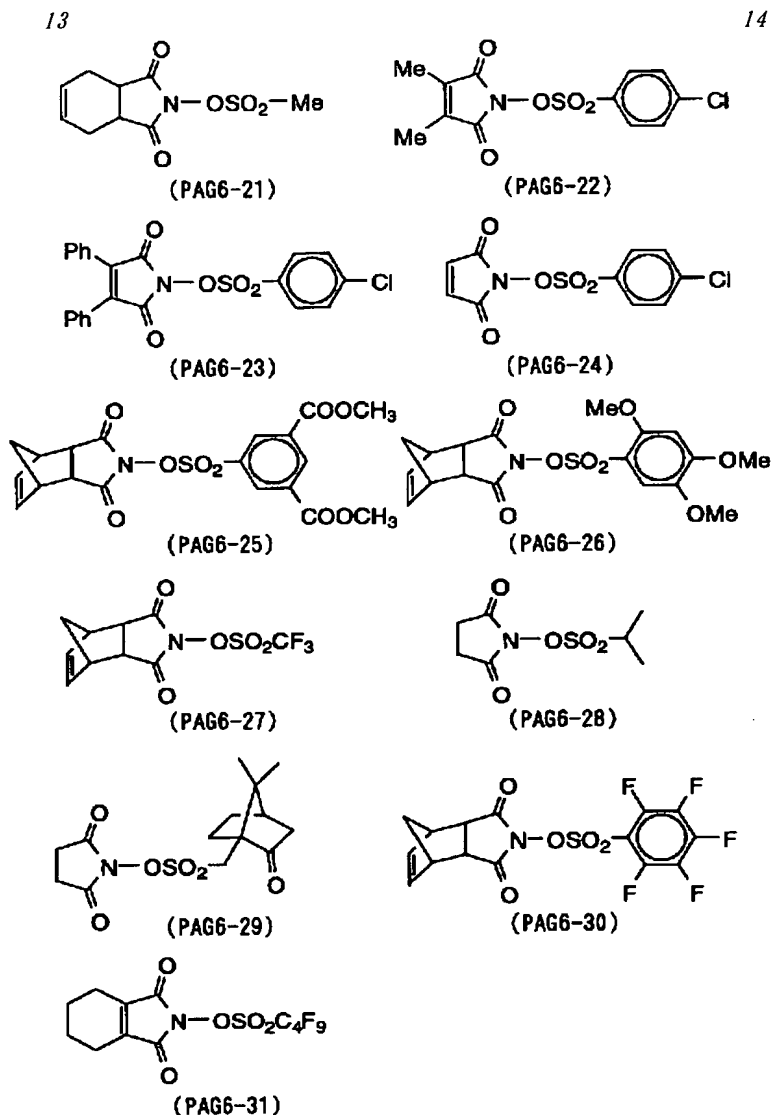


(PAG6-20)

【0030】

【化6】

(8)



【0031】(a2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩

成分(a2)は、電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物で、スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩である。

【0032】成分(a2)としては、後述の式(PAG3)又は(PAG4)で表される化合物が挙げられる。より好ましくは、上記一般式(I)～(III)で表される化合物である。

【0033】成分(a2)を表す上記一般式(I)～(III)において、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

【0034】 $R_1 \sim R_{37}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

40 【0035】 $R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{38} のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

50 【0036】これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニト

(9)

15

ロ基等が挙げられる。

【0037】また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0038】一般式(I)～(III)において、 X^- は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキルスルホン酸アニオン、置換基を有していてもよいアリールスルホン酸アニオン、樟脳スルホン酸アニオンを示し、好ましくはフッ素原子を有する上記アニオンを示す。

【0039】これらの置換基として好ましくは、分岐状あるいは環状になってもよいアルキル基、分岐状あるいは環状になってもよいアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

【0040】フッ素原子を有するアニオンとしては、少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になってもよいアルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になってもよいアルコキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基から選択された少なくとも1種を有する、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又は、アントラセンスルホン酸のアニオン等が挙げられる。

【0041】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロドデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルキル基が好ましい。

【0042】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的

16

にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0043】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0044】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

【0045】上記アルキルまたはアリールスルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

【0046】上記アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ基、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

【0047】上記アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

【0048】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2, 4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

【0049】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることがで

(10)

17

きる。

【0050】上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

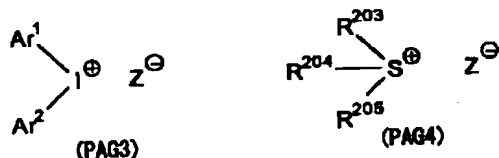
【0051】最も好ましいX⁻としてはフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。

【0052】また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラールキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

【0053】成分(a2)としての式(PAG3)又は(PAG4)を以下に示す。

【0054】

【化7】



【0055】ここで式Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メル

18

カプト基及びハロゲン原子が挙げられる。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

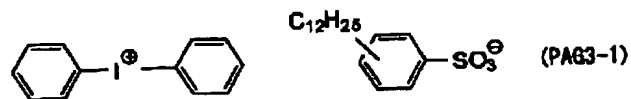
【0056】Z⁻は対アニオンを示し、例えば置換してもよいアルカンスルホン酸、パーフロロアルカンスルホン酸、置換していてもよいベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、樟脳スルホン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、アルカンスルホン酸、パーフロロアルカンスルホン酸、アルキル置換ベンゼンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸である。

【0057】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0058】式(PAG3)又は(PAG4)の具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】

【化8】

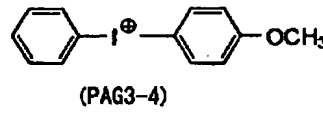


【0060】

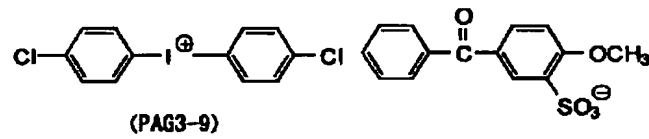
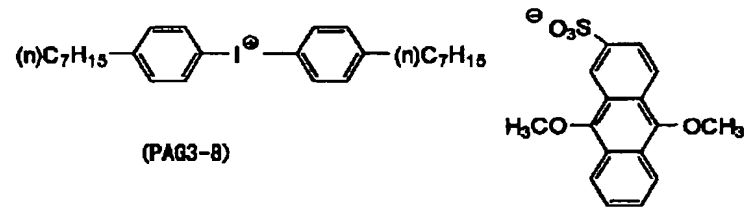
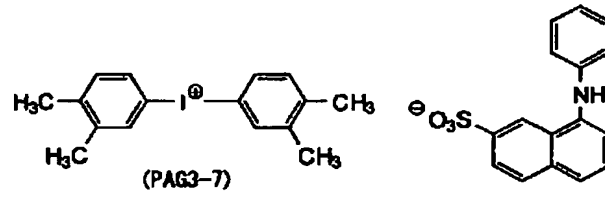
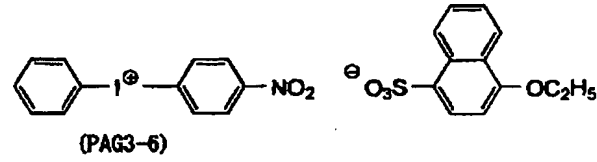
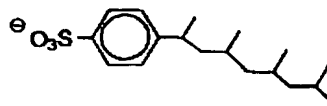
【化9】

(11)

19



20

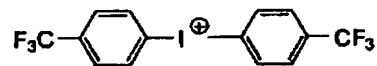


【0061】

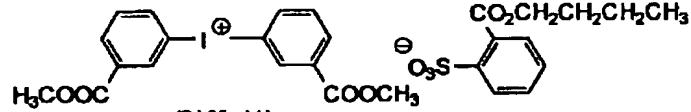
【化10】

(12)

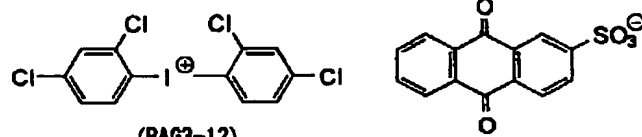
21



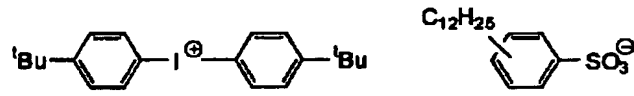
(PAG3-10)



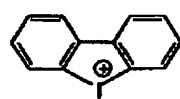
(PAG3-11)



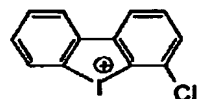
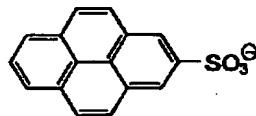
(PAG3-12)



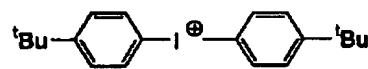
(PAG3-13)



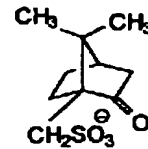
(PAG3-14)



(PAG3-15)

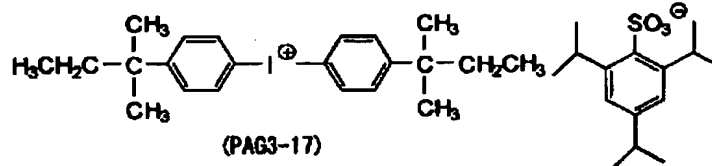


(PAG3-16)

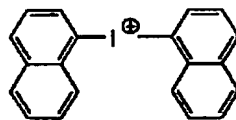


【化11】

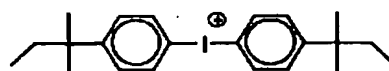
【0062】



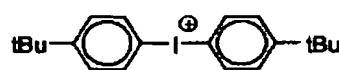
(PAG3-17)



(PAG3-18)



(PAG3-19)



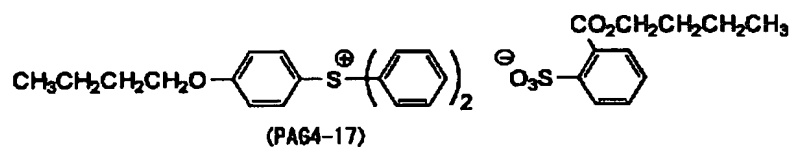
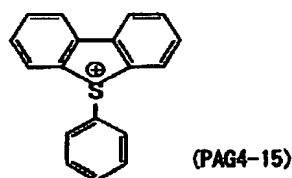
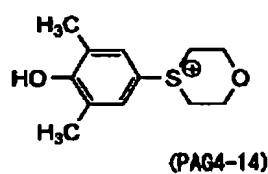
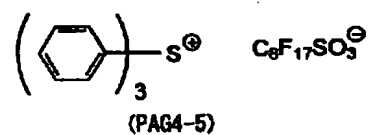
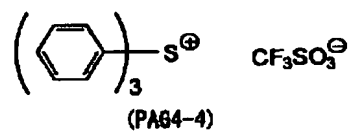
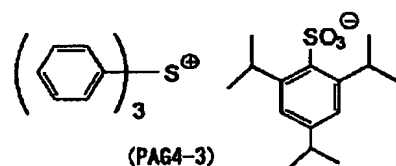
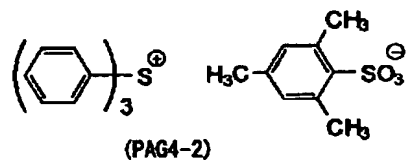
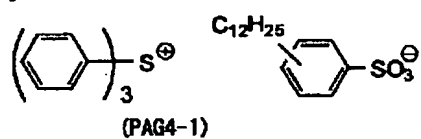
(PAG3-21)



(13)

【0063】

【化12】



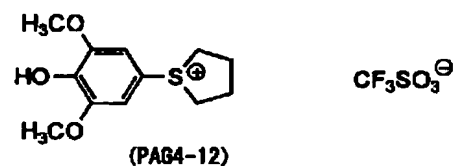
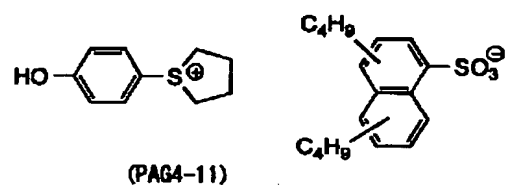
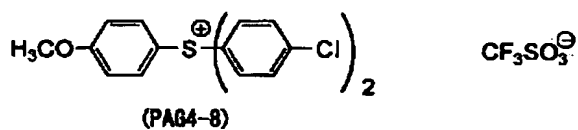
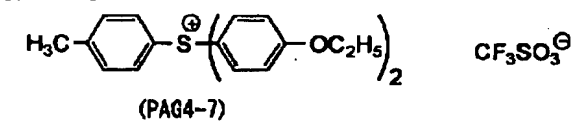
【0066】

【化15】

24

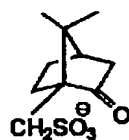
【0064】

【化13】

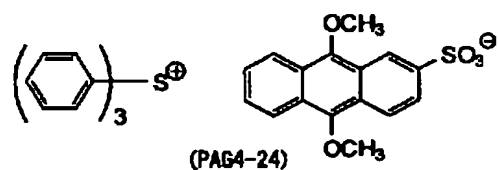
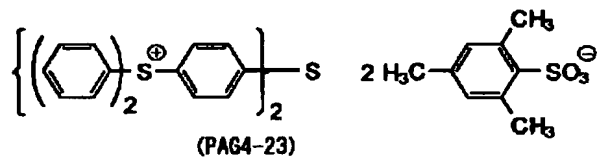
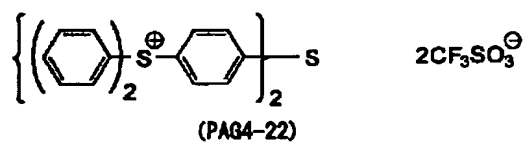
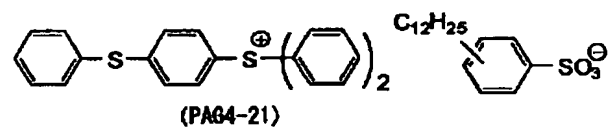
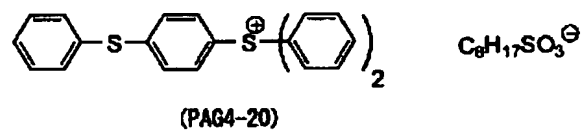
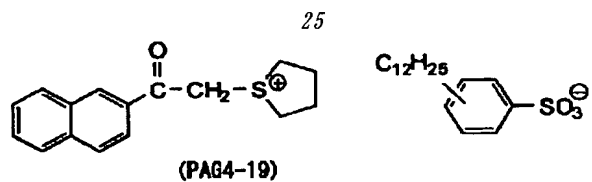


【0065】

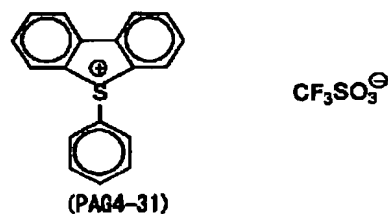
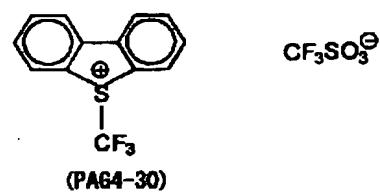
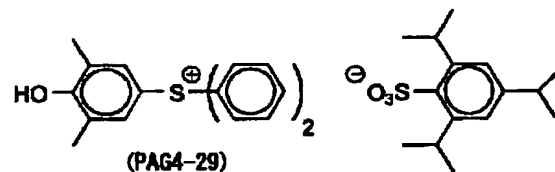
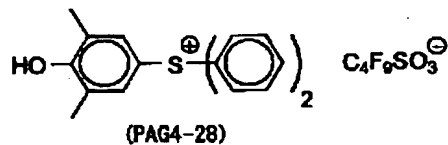
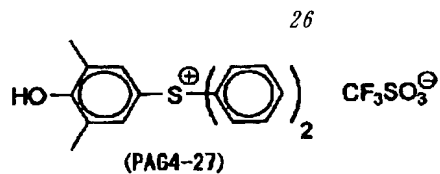
【化14】



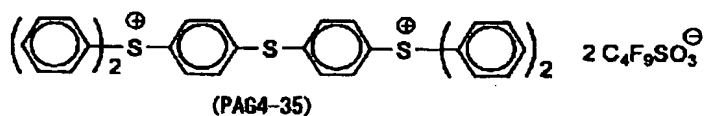
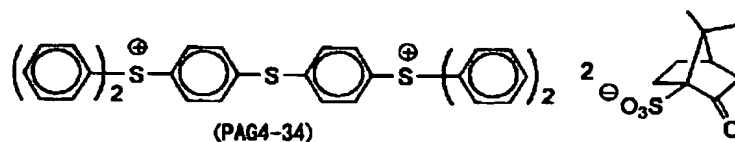
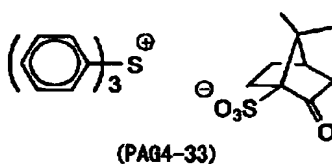
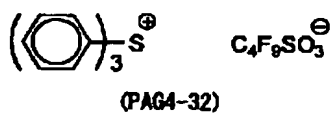
(14)



【0067】
【化16】



【0068】
【化17】

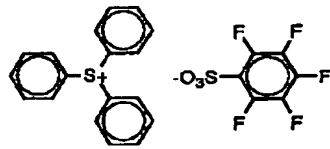


【0069】一般式 (I) で表される成分 (a2) として好ましくは、以下の化合物が挙げられる。

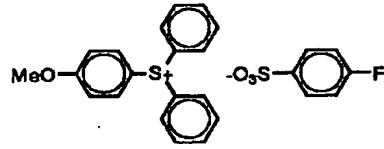
【0070】
【化18】

(15)

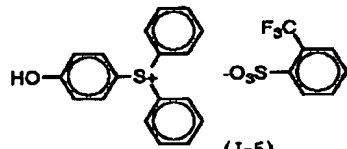
27



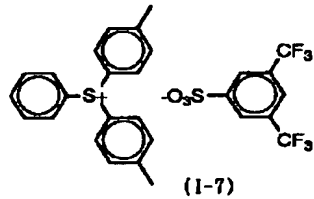
(I-1)



(I-3)

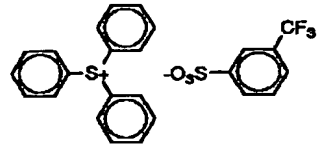


(I-5)

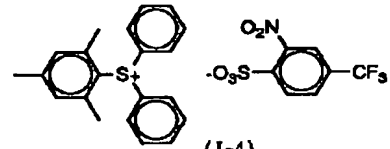


(I-7)

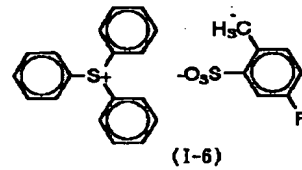
28



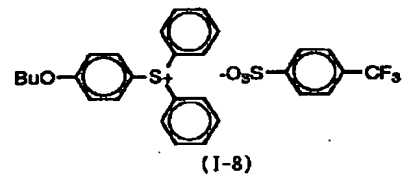
(I-2)



(I-4)



(I-6)

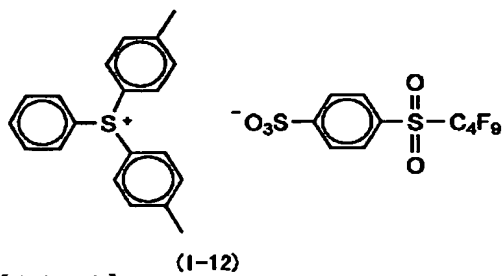
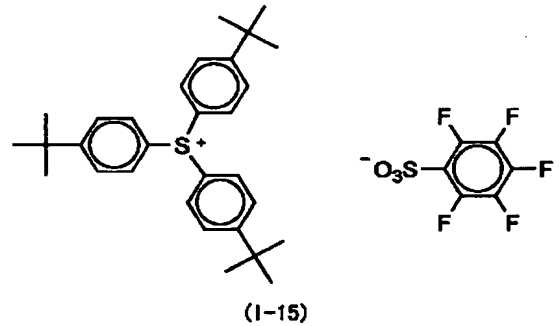
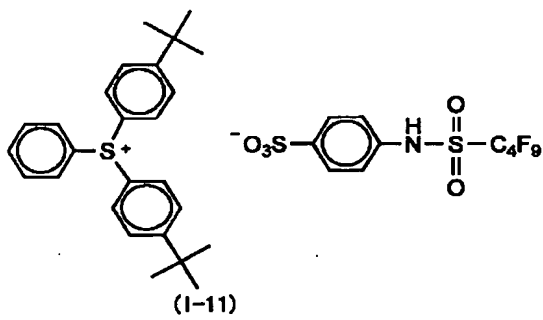
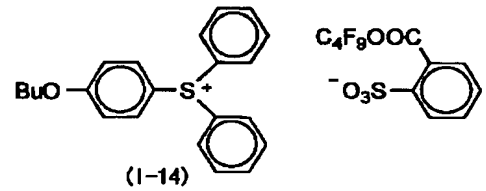
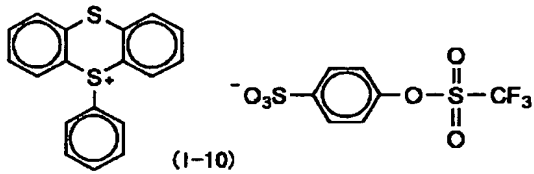
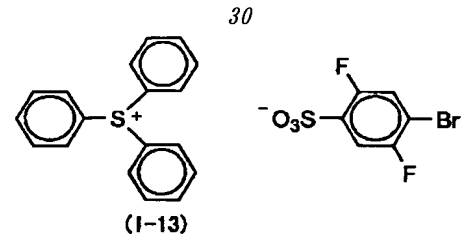
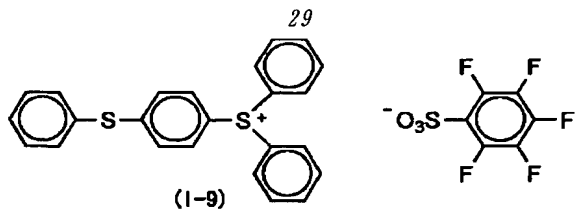


(I-8)

【0071】

【化19】

(16)



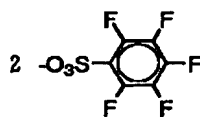
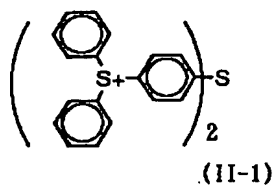
【0072】
【化20】

【0073】一般式 (II) で表される成分 (a2) の具体例を以下に示す。

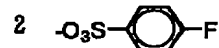
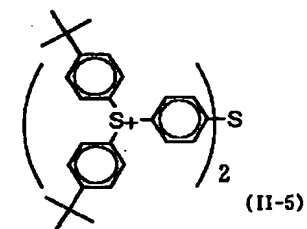
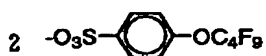
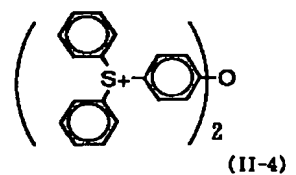
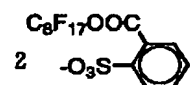
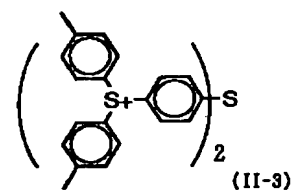
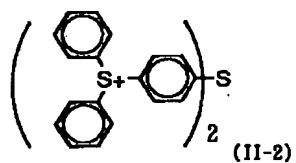
30 【0074】
【化21】

(17)

31



32

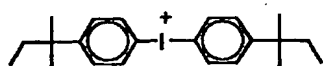


【0075】一般式(III)で表される成分(a2)の具体例を以下に示す。

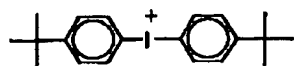
【0076】
【化22】

(18)

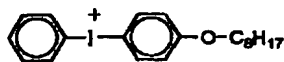
33



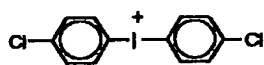
(III-1)



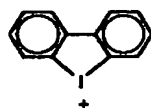
(III-2)



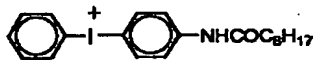
(III-3)



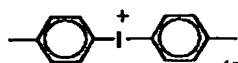
(III-4)



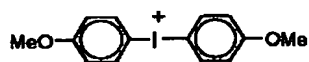
(III-5)



(III-6)



(III-7)



(III-8)

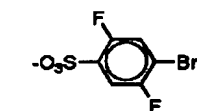
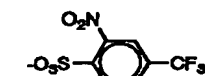
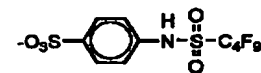
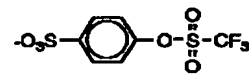
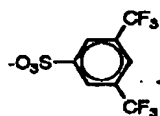
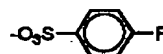
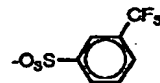
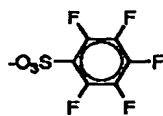
【0077】成分(a1)と成分(a2)の含有比率((a1):(a2))は、通常95:5~5:95、好ましくは90:10~10:90、更に好ましくは80:20~20:80である。

【0078】成分(a)の含量は、本発明の電子線またはX線レジスト組成物全組成物の固形分に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0079】(a1)の化合物はN-ヒドロキシイミドと対応するスルホン酸クロリドを適当な溶剤中、塩基性条件下で反応させることによって合成できる。一般式

(I)、(II)の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。

34



【0080】式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【0081】以下具体的に、一般式(I)~(III)の具体的化合物の合成方法を以下に示す。

(ペンタフルوروبenzenesulfonic acid tetramethylammonium saltの合成) ペンタフルوروبenzenesulfonic acidクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフルوروبenzenesulfonic acid tetramethylammonium saltの溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0082】(トリフェニルスルホニウムペンタフルوروبenzenesulfonateの合成: 具体例(I-1)の合成) ジフェニルスルホキシド509をベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を水2Lにゆっくりと注

(19)

35

ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間撹拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0083】(トリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(I-9)と(II-1)との混合物の合成) トリアリールスルホニウムクロリド50g (Fluka製、トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水500mlに溶解させこれに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(具体例(I-9)、(II-1)を主成分とする)が得られた。

【0084】(ジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成：具体例(III-1)の合成) *t*-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間撹拌した後、室温で10時間撹拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートが得られた。その他の化合物についても同様の方法を用いることで合成できる。

【0085】成分(a1)及び(a2)以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分(a1)及び(a2)以外に、電子線またはX線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

36

【0086】本発明の成分(a)と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(a)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

【0087】そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている電子線またはX線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0088】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0089】また、これらの電子線またはX線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

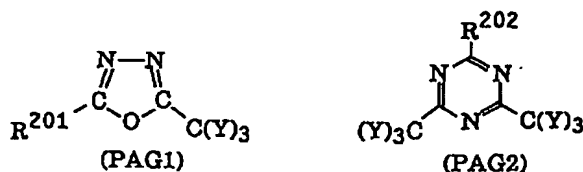
【0090】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0091】上記併用可能な電子線またはX線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表される*S*-トリアジン誘導体。

【0092】

【化23】



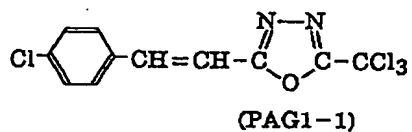
【0093】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0094】

(20)

【化24】

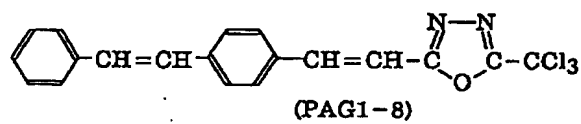
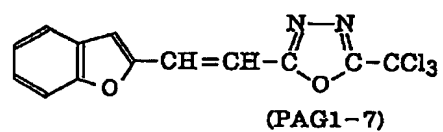
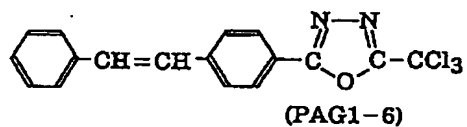
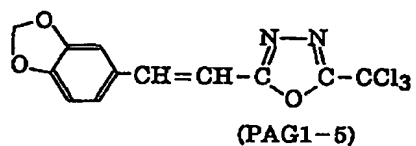
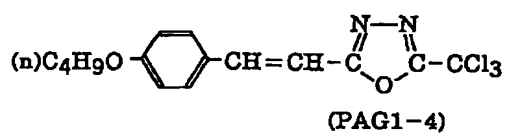
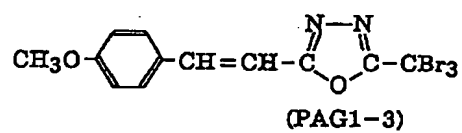
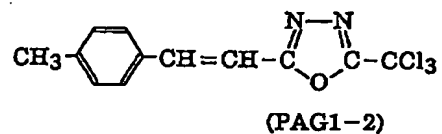
37



【0095】

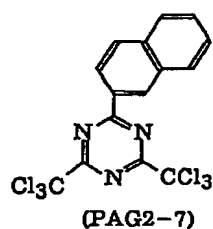
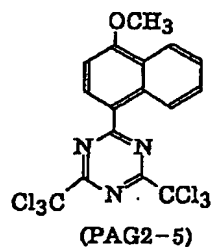
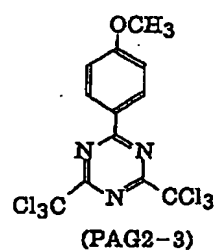
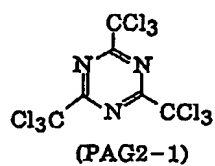
【化25】

38

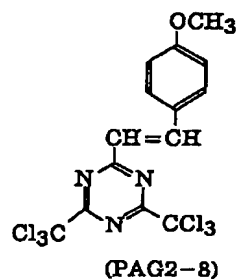
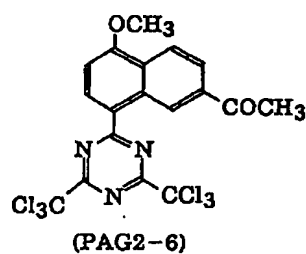
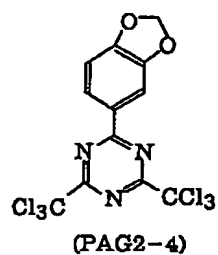
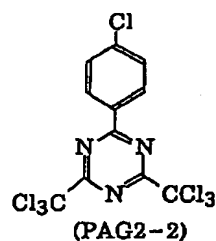


(21)

39

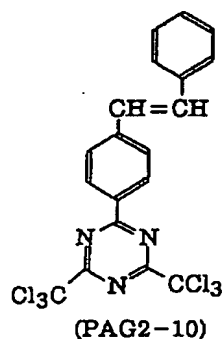
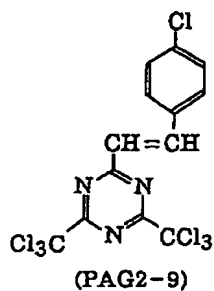


40



【0096】

【化26】

 $Ar^3-SO_2-SO_2-Ar^4$

(PAG5)

【0099】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

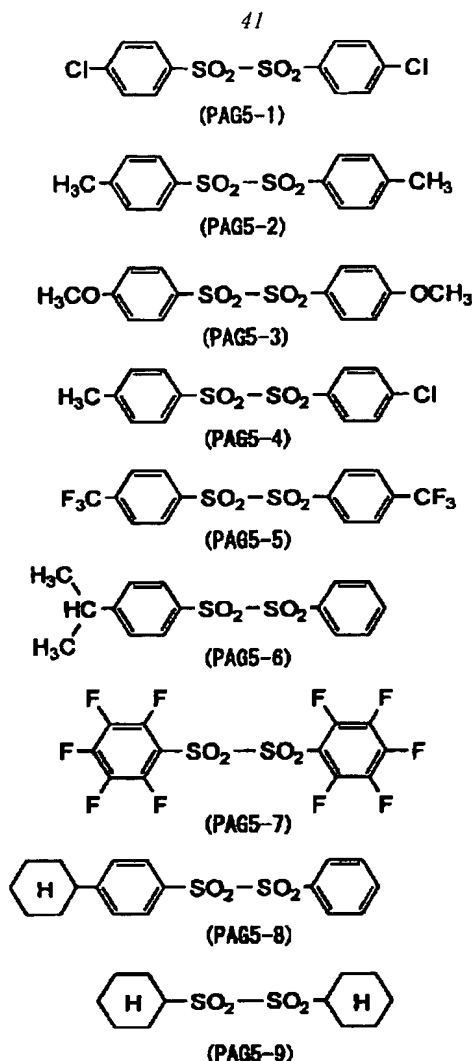
【化28】

【0097】(2) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体。

【0098】

【化27】

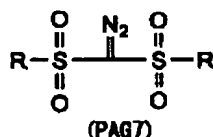
(22)



【0101】(3) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0102】

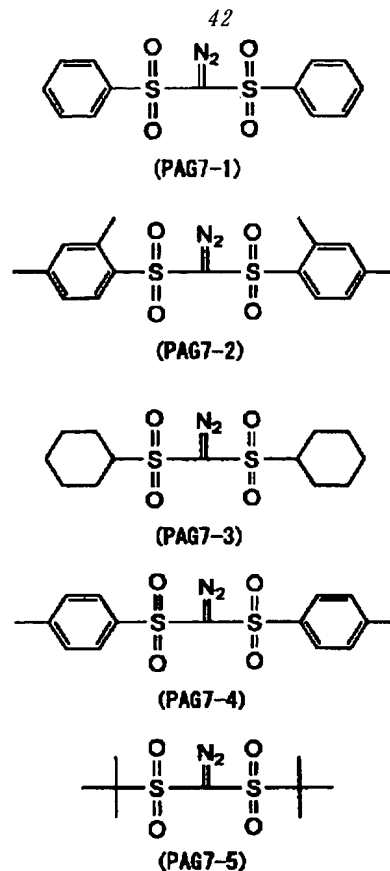
【化29】



【0103】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0104】

【化30】



【0105】(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂 (以下、「成分 (b)」ともいう)

本発明のポジ型電子線またはX線レジスト組成物において用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂 (成分 (b)) としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0106】酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-\text{COOA}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})$

$(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す (R^0 、 $\text{R}^{01}\sim\text{R}^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0107】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

(23)

43

【0108】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0109】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23℃)して170 A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330 A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、 $O-$ アルキル化もしくは $O-$ アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0110】本発明に用いられる成分(b)は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0111】本発明に使用される成分(b)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0112】 $p-t$ -ブトキシスチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、 p - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、 p - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、4- $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、 p - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒド

44

ロキシスチレン(10%水素添加物)共重合体、 m - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ m -ヒドロキシスチレン共重合体、 o - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ o -ヒドロキシスチレン共重合体、 p - $($ クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4- t -ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0113】 p - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、 $p-t$ -ブトキシスチレン/ p -ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、 t -ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/ N - $(4$ -ヒドロキシフェニル)マレイミド/ N - $(4$ - t -ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルメタクリレート共重合体 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート共重合体、スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート共重合体

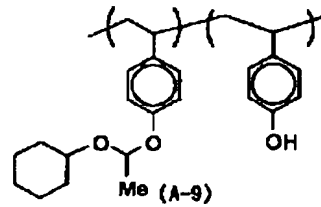
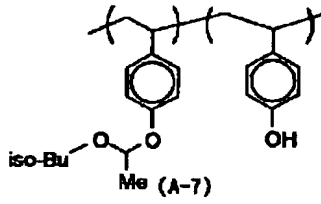
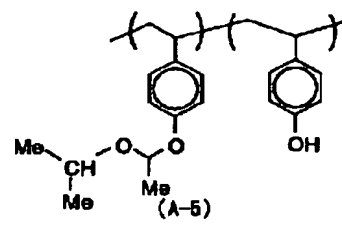
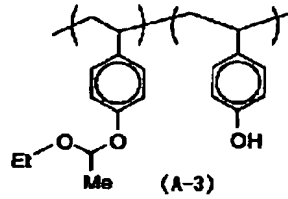
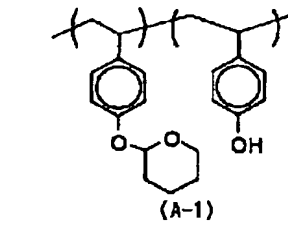
p - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ N -メチルマレイミド共重合体、 t -ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p -アセトキシスチレン共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p - $(t$ -ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p - $(t$ -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0114】

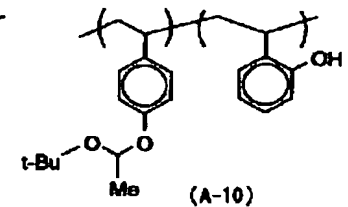
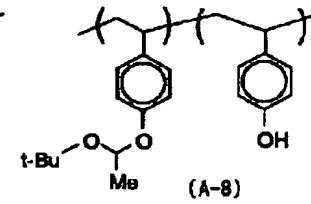
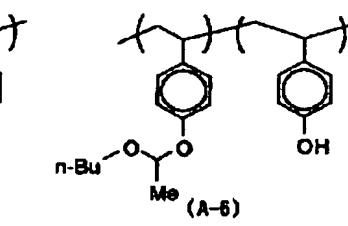
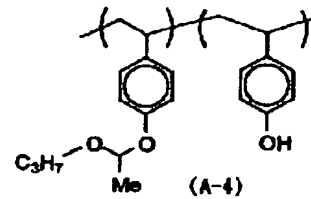
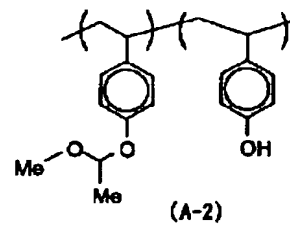
【化31】

(24)

45

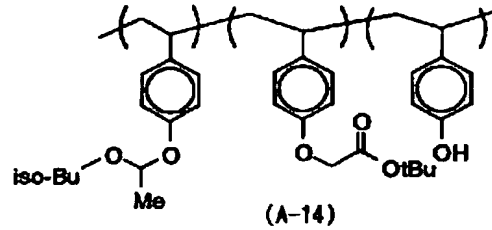
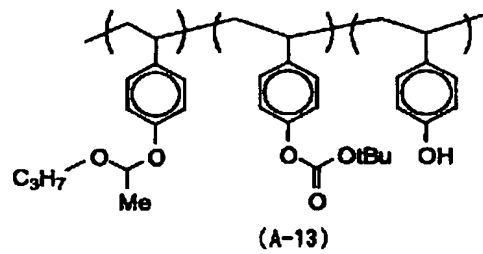
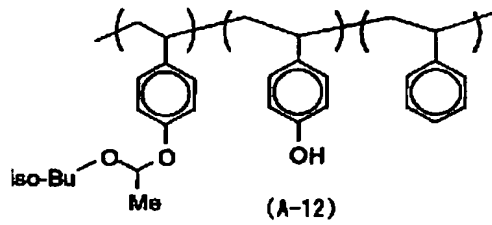
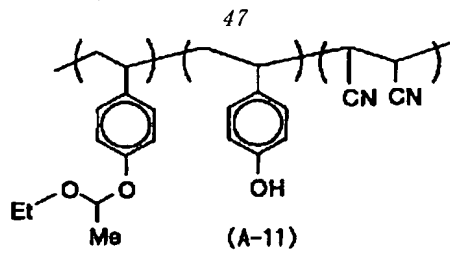


46

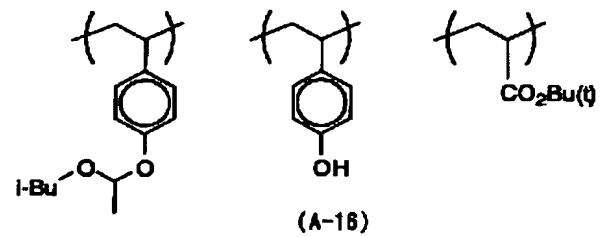
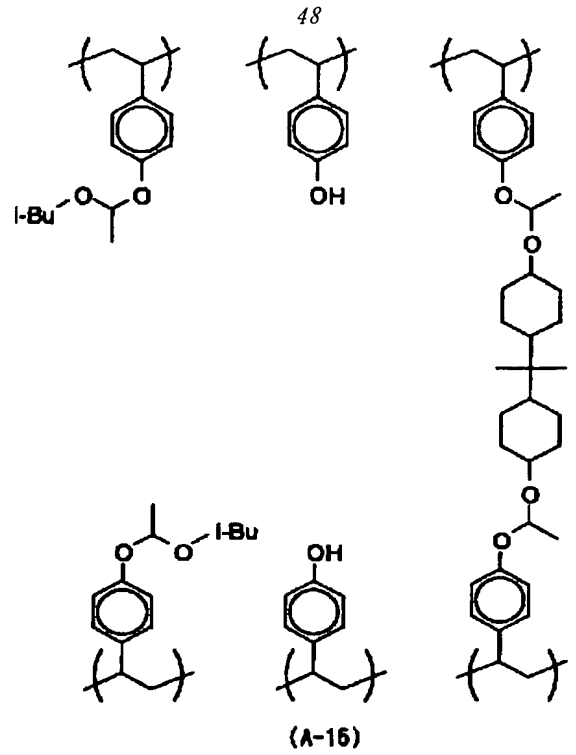


[0115]
[化32]

(25)



【0116】
【化33】



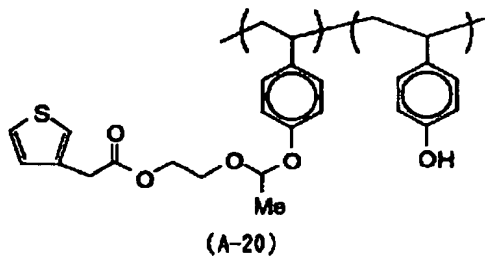
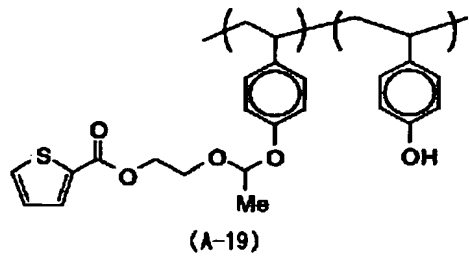
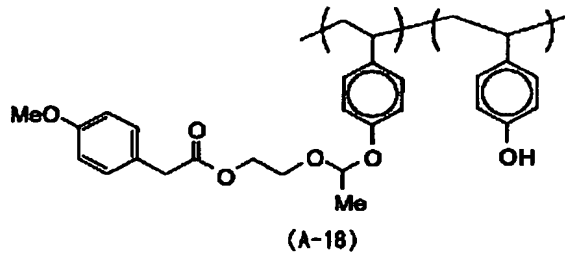
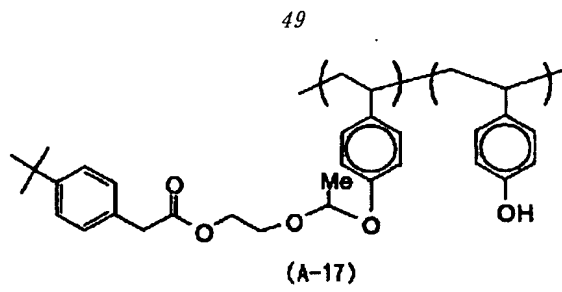
【0117】
【化34】

(26)

50

[0118]

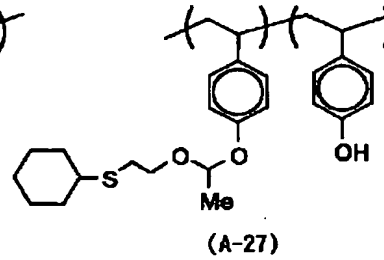
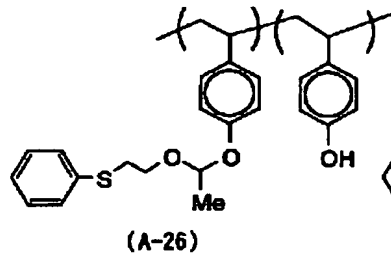
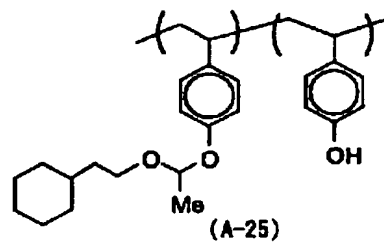
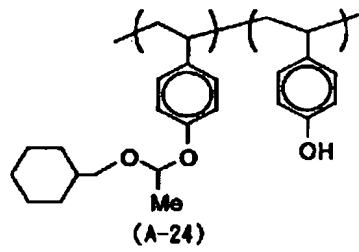
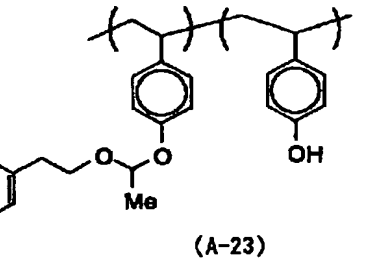
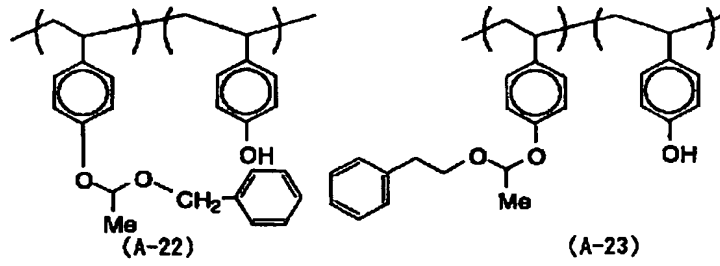
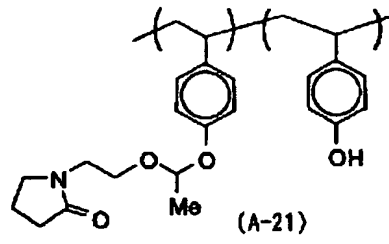
[化35]



(27)

51

52



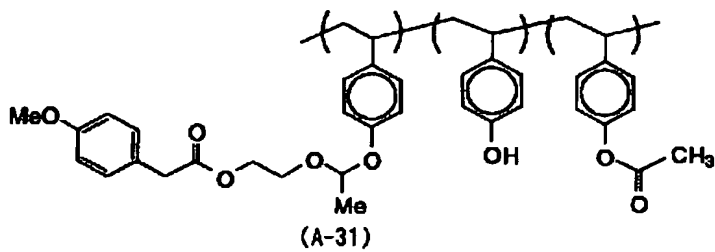
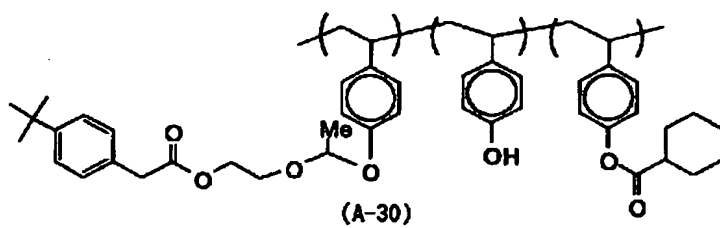
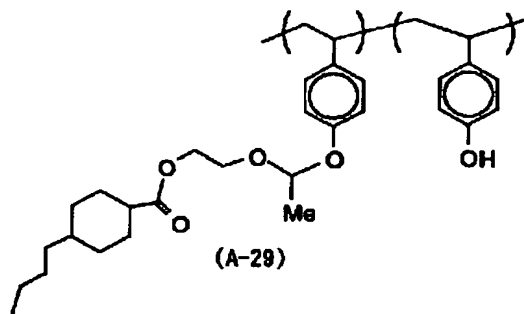
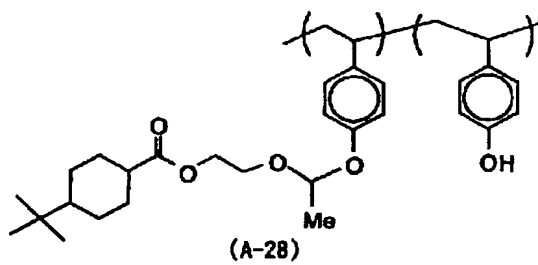
【0119】

【化36】

(28)

53

54



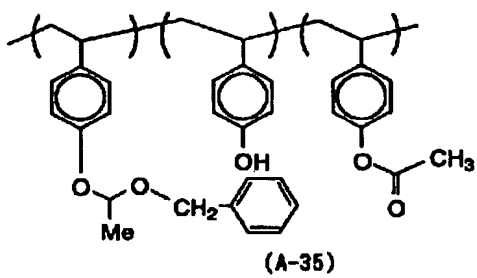
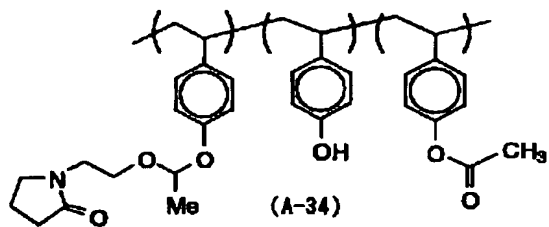
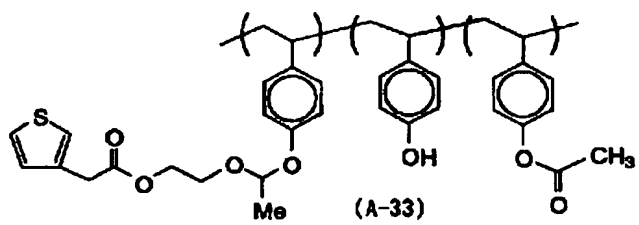
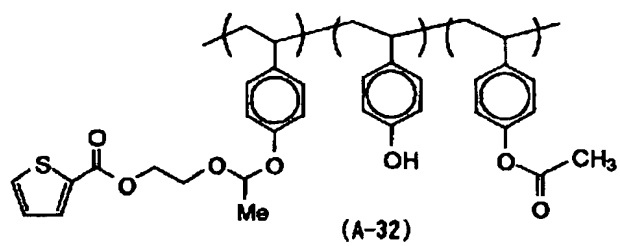
【0120】

【化37】

(29)

55

56



30

【0121】

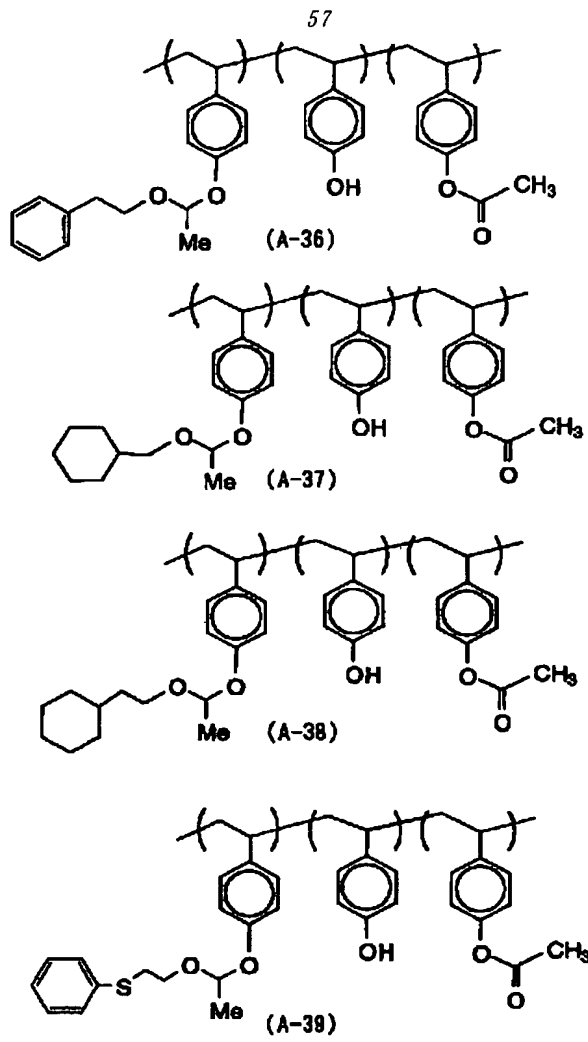
【化38】

(30)

58

【0122】

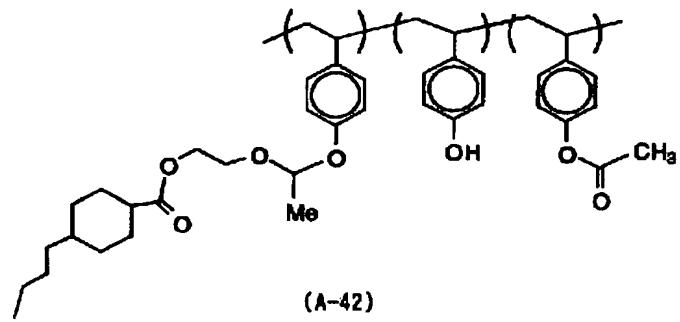
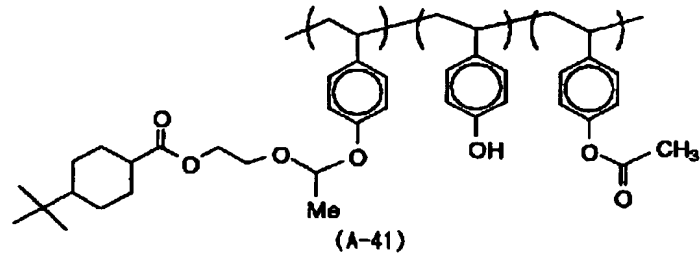
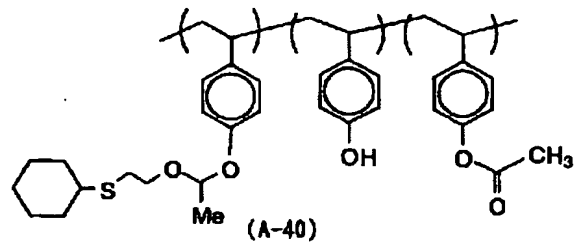
【化39】



(31)

59

60



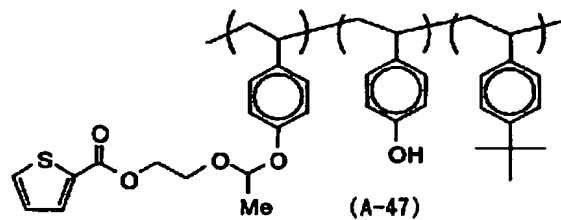
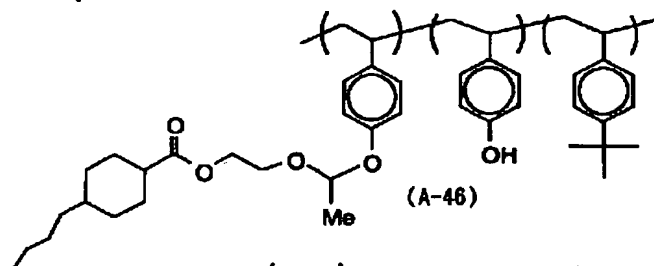
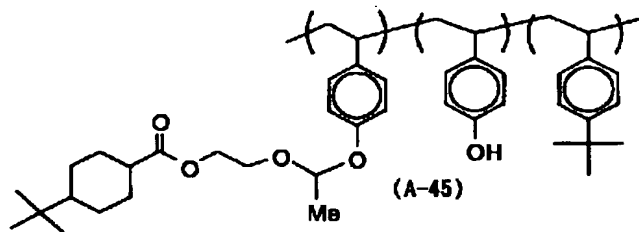
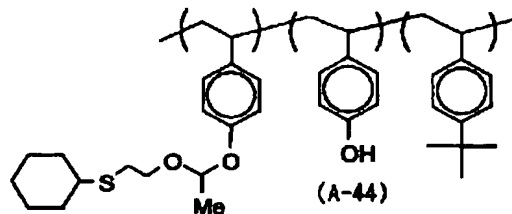
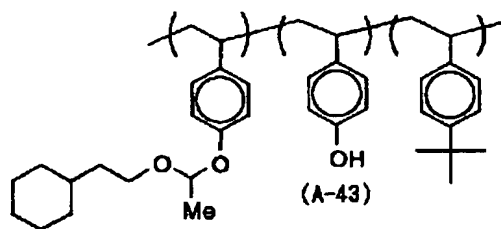
【0123】

【化40】

(32)

61

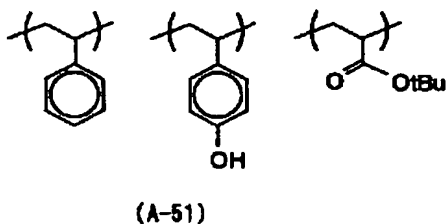
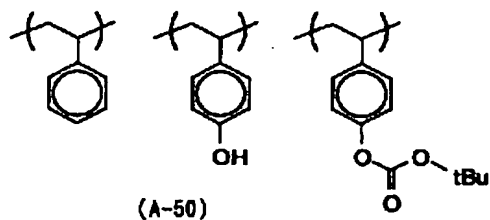
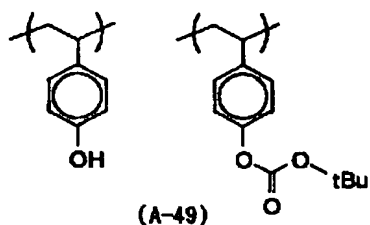
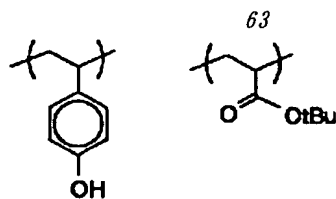
62



【0124】

【化41】

(33)



64

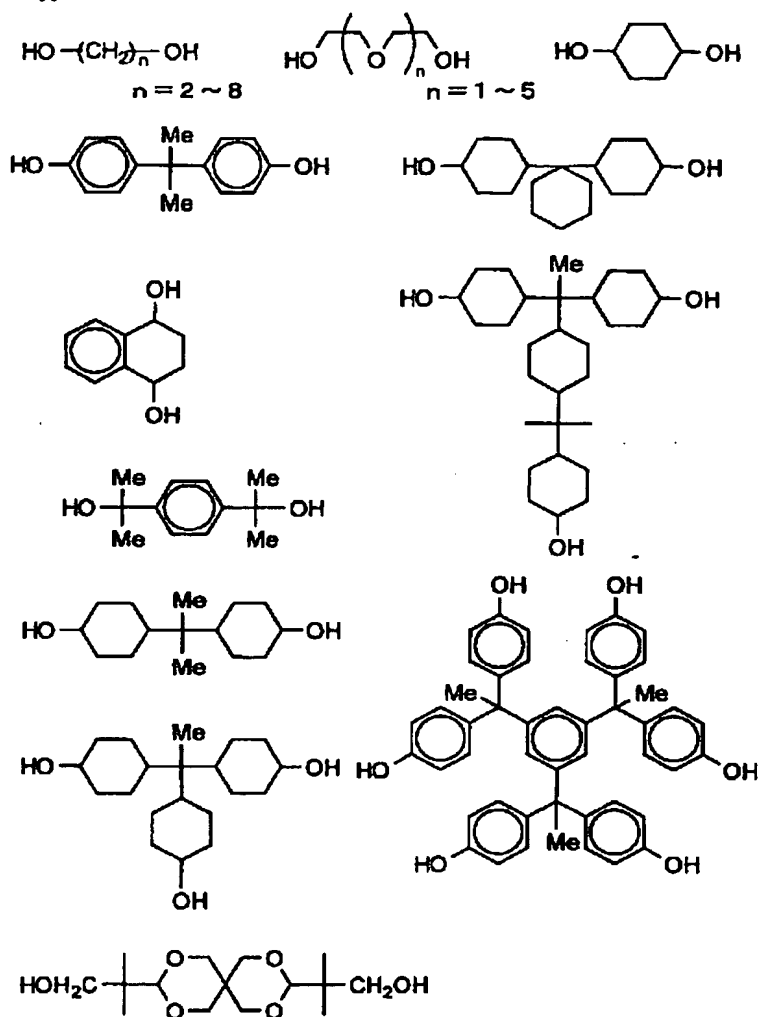
【0125】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

【0126】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましくは0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0127】

【化42】

66



30 ァイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。
ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロ
マトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義され
る。

【0129】成分(b)の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未照射部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロフ

【0131】(C) 酸の作用により分解し、アルカリ現象液への溶解性が増大する分子量3000以下の化合物
((C) 成分)

【0132】本発明は、

1. (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を必須成分として含有するポジ型レジスト組成物（以下「第1組成物」ともいう）と、

2. (c) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液への

(35)

67

溶解性が増大する分子量3000以下の化合物、及び
(d) アルカリ可溶性樹脂
を必須成分として含有するポジ型レジスト組成物（以下「第2組成物」ともいう）を包含する。以下、単にポジ型レジスト組成物と称する場合は、第1組成物及び第2組成物の両者を含む。

【0133】(C)成分は、第2組成物に必須成分として含有される成分であり、第1組成物には必要に応じて配合される成分である。(C)成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸的作用により増大する、分子量3000以下、好ましくは200～2000、更に好ましくは300～1500の低分子量化合物である。この(C)成分は、非照射部のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として機能している。なお、以下の記載において、「酸分解性溶解阻止化合物」は(C)成分と同義である。

【0134】好ましい(C)成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個經由する化合物である。より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、(イ)その構造中に酸で分解し*

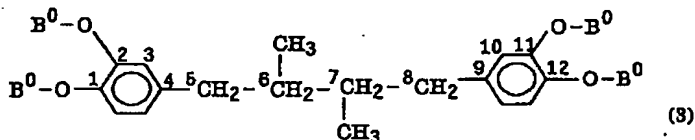
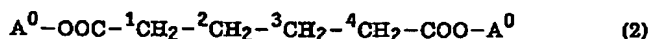
68

*得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、及び(ロ)酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物である。また、上記結合原子の上限は、好ましくは50個、より好ましくは30個である。

【0135】酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有する場合においても、該酸分解性基が互いに一定の距離以上離れていれば、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0136】

【化43】

酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0137】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

【0138】酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{COO}-\text{A}^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 及び $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$ の内の2つの基

が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0139】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ

(36)

69

基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0140】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミル

【0141】(C)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^0-COO-$ A^0 もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物を包含する。

【0142】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-15885

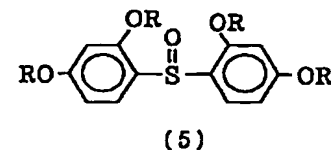
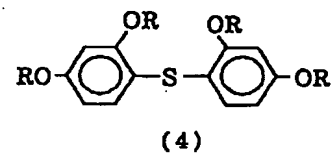
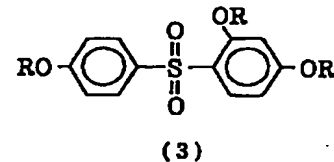
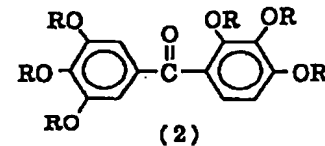
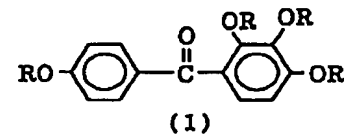
70

5号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0143】本発明において、(C)成分の好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0144】

【化44】



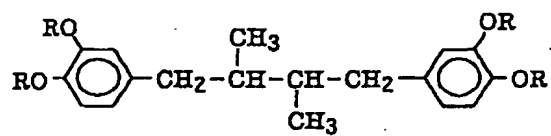
【0145】

【化45】

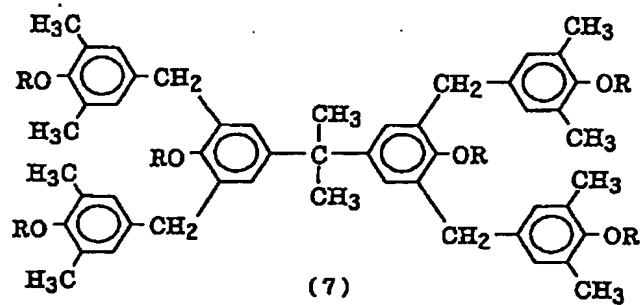
(37)

71

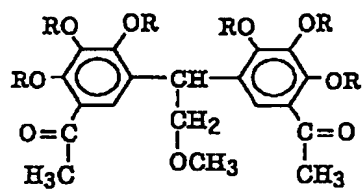
72



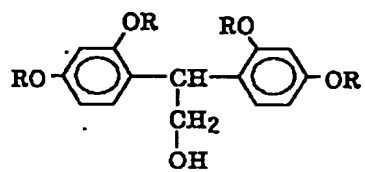
(6)



(7)



(8)



(9)

【0146】

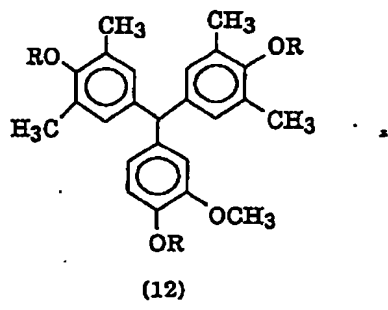
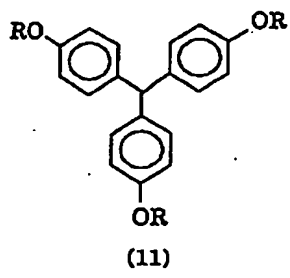
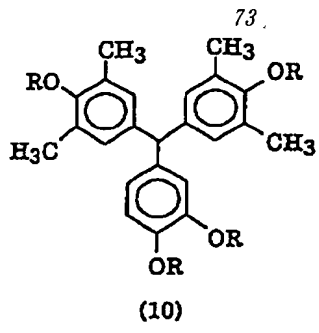
【化46】

(38)

74

【0147】

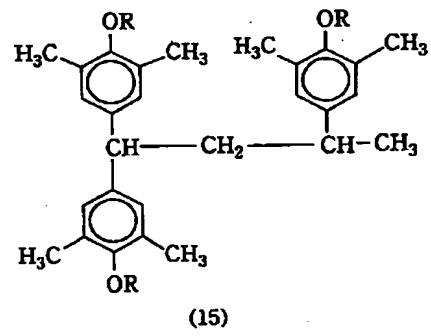
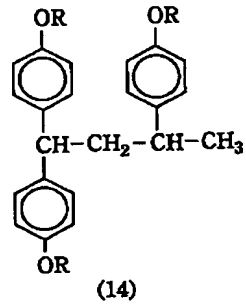
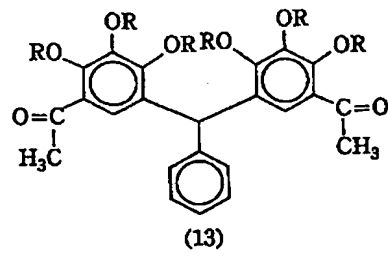
【化47】



(39)

75

76



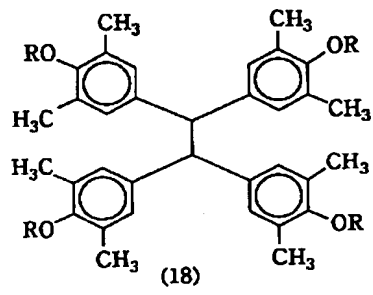
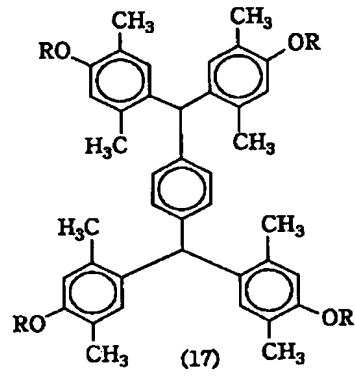
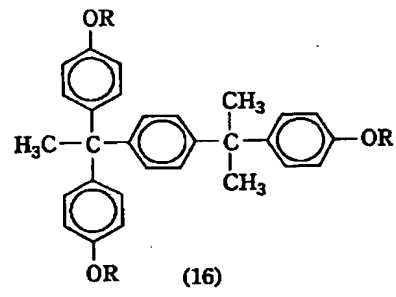
【0148】

【化48】

(40)

77

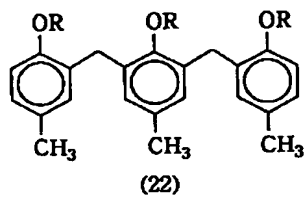
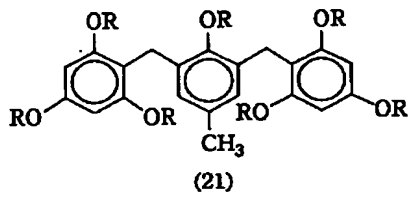
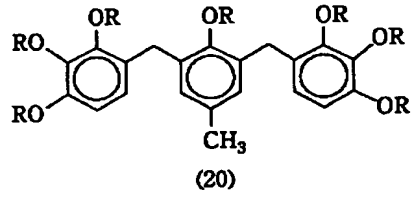
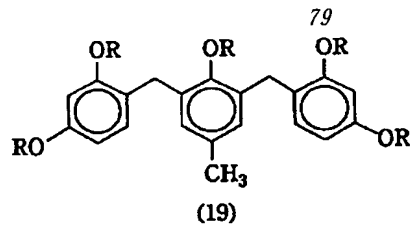
78



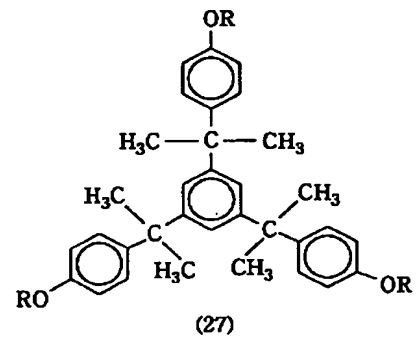
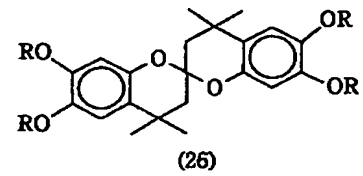
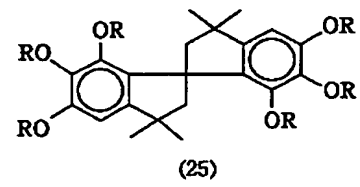
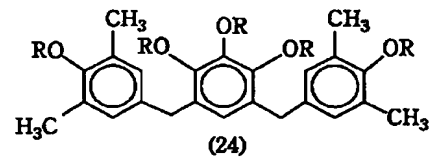
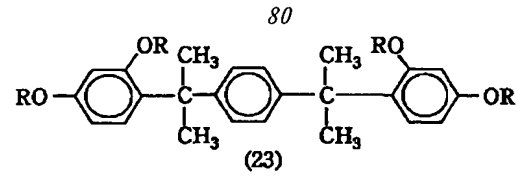
【0149】

【化49】

(41)



【0150】
【化50】

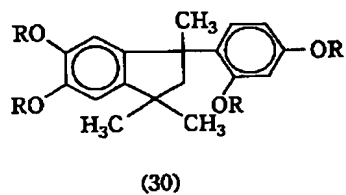
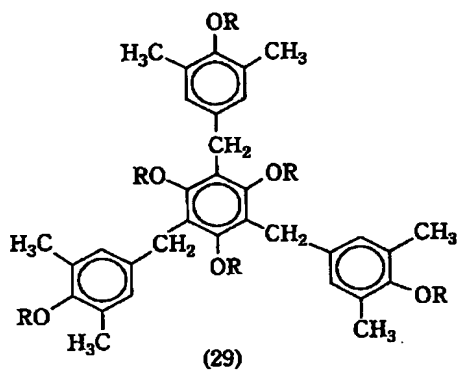
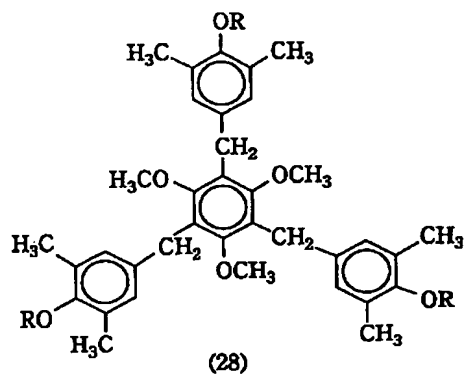


【0151】
【化51】

(42)

81

82



【0152】
【化52】

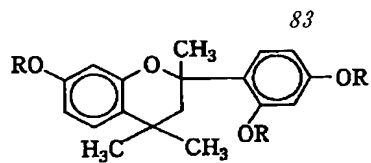
30

(43)

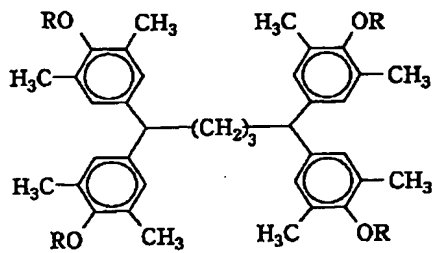
84

[0153]

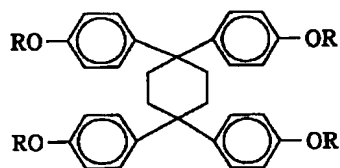
[化53]



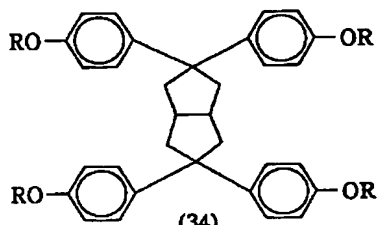
(31)



(32)



(33)

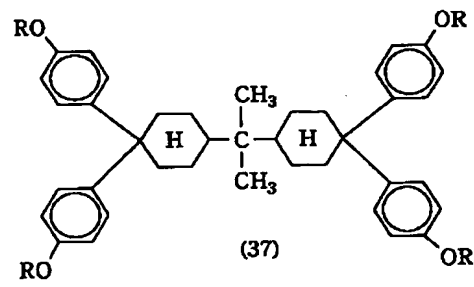
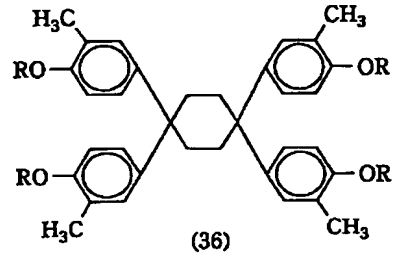
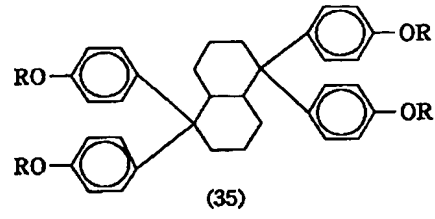


(34)

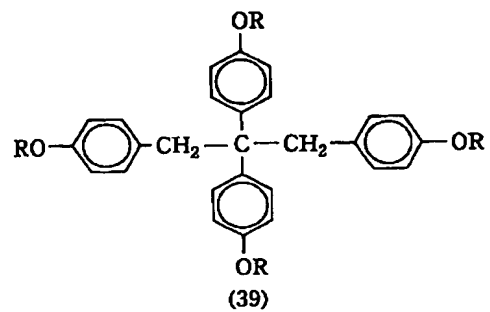
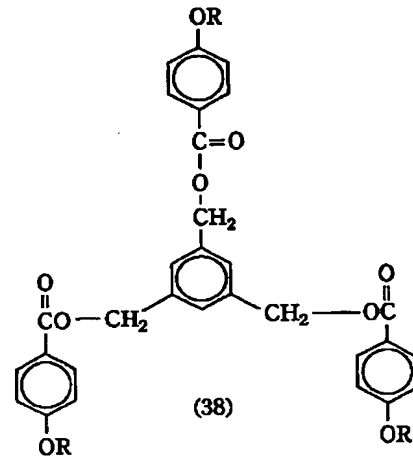
(44)

85

86



【0154】
【化54】

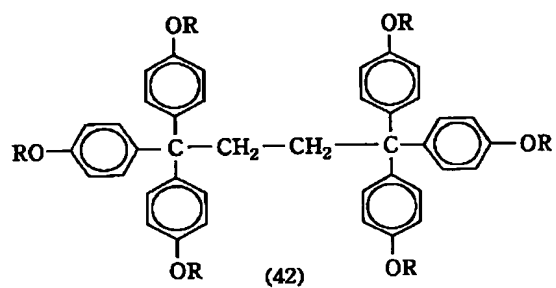
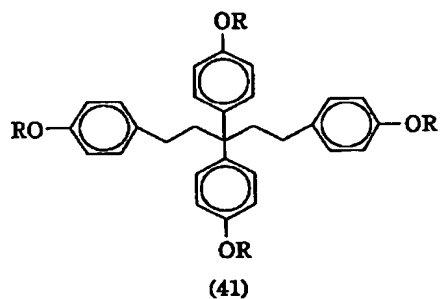
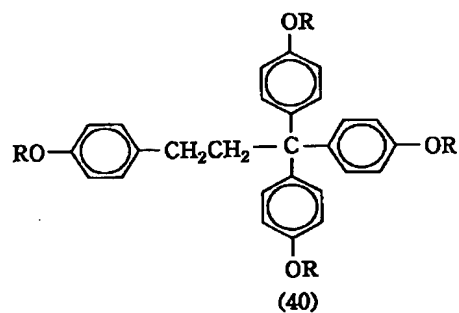


(45)

87

88

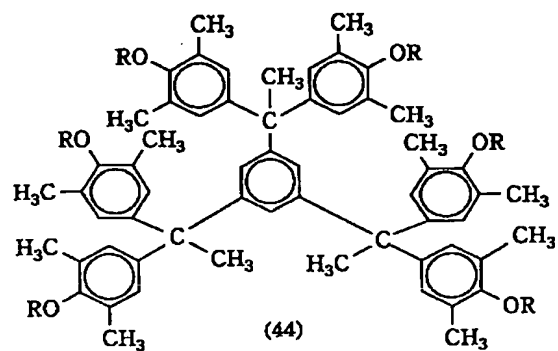
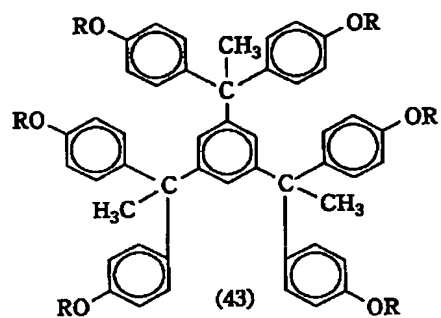
【化 5 5】



【0 1 5 6】

【化 5 6】

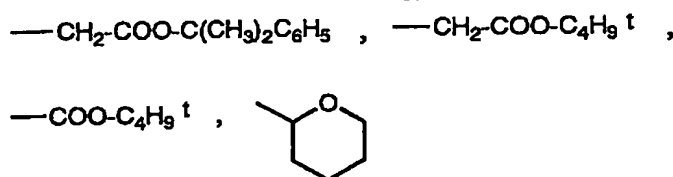
30



(46)

89

【0157】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、



【0159】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0160】第1組成物の場合、(C)成分の含量は、第1組成物の固形分を基準として、好ましくは3～45重量%、より好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～25重量%である。第2組成物の場合の(C)成分の含量は、上記第1組成物と同様である。

【0161】(d)水に不要で、アルカリ現像液に可溶な樹脂(以下、「(d)成分」あるいは「(d)アルカリ可溶性樹脂」ともいう)

本発明の電子線およびX線レジスト組成物において、

(d)成分として、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を用いることができる。

【0162】アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド(TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。

【0163】本発明に用いられる(d)アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラン化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0164】特に好ましい(d)アルカリ可溶性樹脂は

90

*【0158】

*【化57】

ノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0165】また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは5000～100000である。

【0166】ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明におけるこれらの(d)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

(d)アルカリ可溶性樹脂の使用量は、電子線およびX線レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、40～97重量%、好ましくは60～90重量%である。

【0167】(e)酸の作用により上記樹脂と架橋する架橋剤(以下「(e)成分」あるいは「(e)架橋剤」ともいう)

本発明のネガ型電子線およびX線レジスト組成物では、

(d)アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤とともに、酸により架橋する架橋剤を使用する。

【0168】(e)架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基

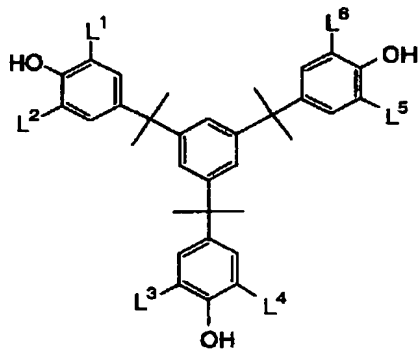
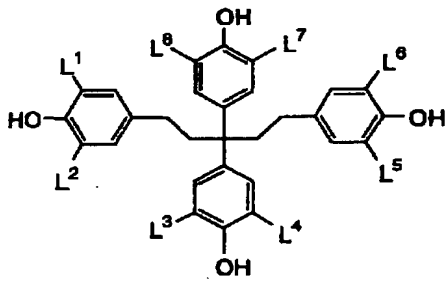
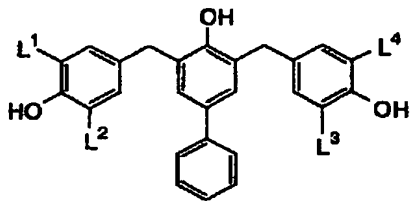
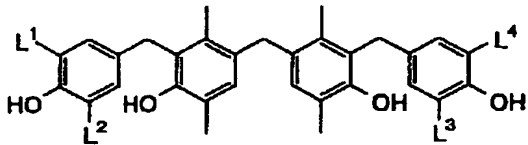
(47)

91

の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0169】

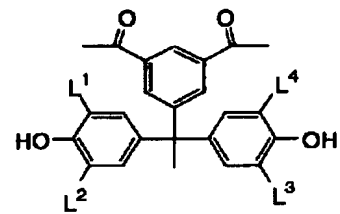
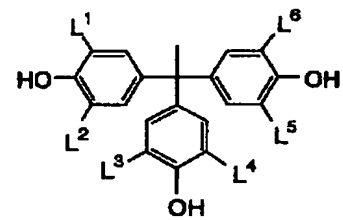
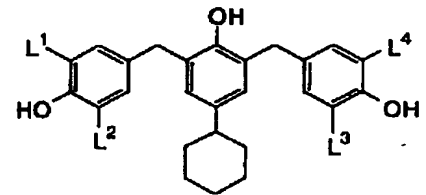
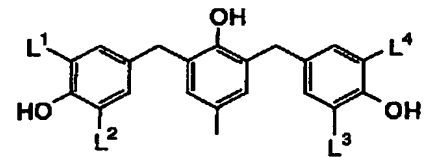
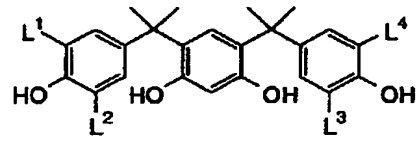
【化58】



【0170】

【化59】

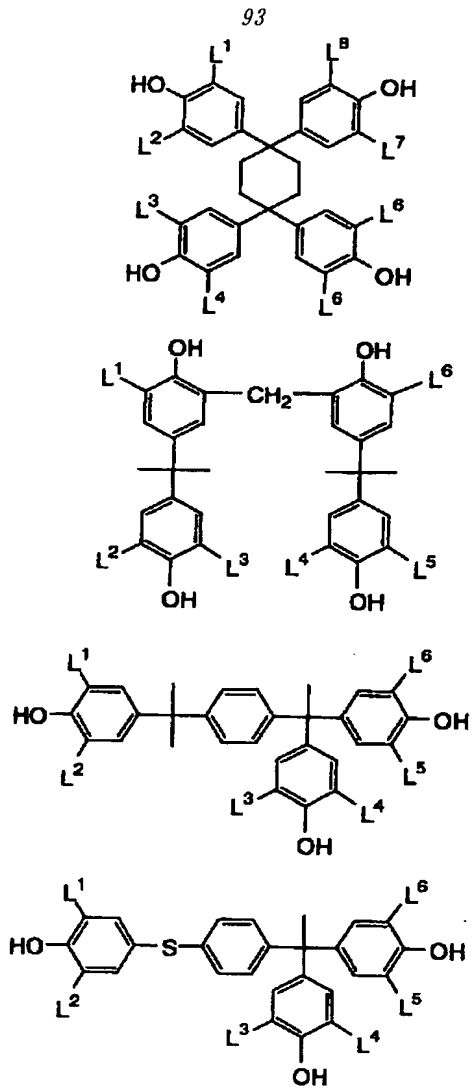
92



【0171】

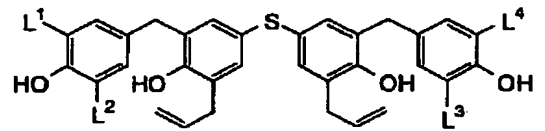
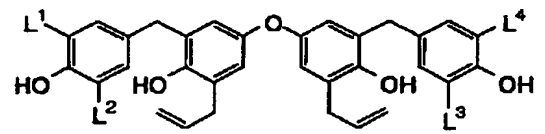
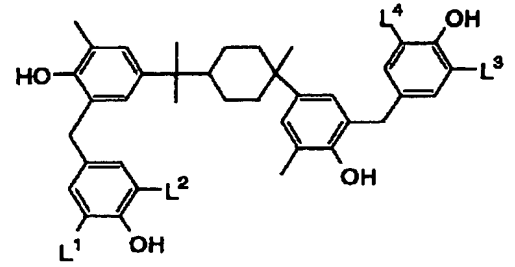
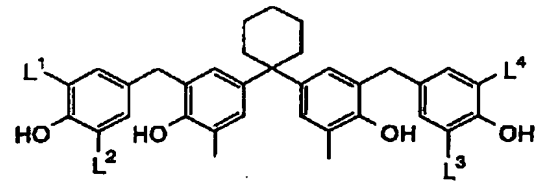
【化60】

(48)



[0 1 7 2]

[化 6 1]



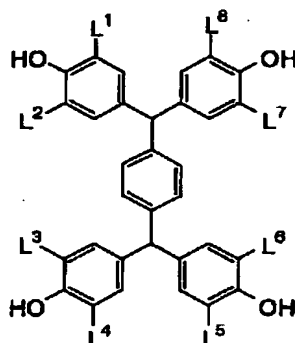
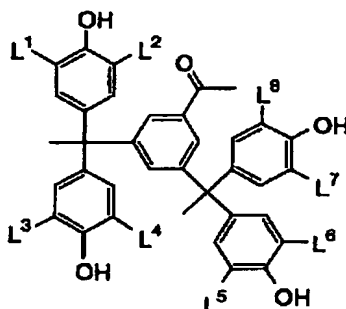
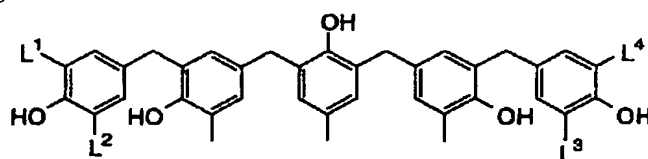
[0 1 7 3]

[化 6 2]

(49)

95

96



【0174】(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

【0175】ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物(上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物)とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0176】アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせ

て2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0177】上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が(e)架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

【0178】本発明において、上記の架橋剤としては、フェノール誘導体が好ましい。また上記の架橋剤を、2種以上を組み合わせ使用してもよい。上記の架橋剤を併用する場合のフェノール誘導体と(i)または(ii)の架橋剤の比率は、モル比で $100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは $90/10 \sim 20/80$ 、更に好ましくは $90/10 \sim 50/50$ である。

【0179】(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と記載する)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムア

(50)

97

ルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等を開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

【0180】更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0181】(ii) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英*

98

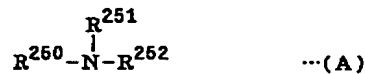
* 国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0182】(e) 架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3~70重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

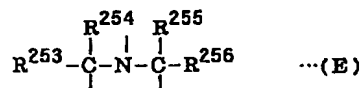
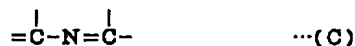
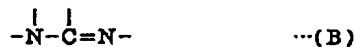
【0183】(f) 有機塩基性化合物(以下「(f)成分」ともいう。)本発明で用いることのできる好ましい(f)有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)構造を挙げることができる。

【0184】

【化63】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0185】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0186】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換も

しくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。

【0187】好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0188】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノ

(51)

99

ピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられ、中でも好ましくは、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0189】これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。有機塩基性化合物の使用量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では本発明の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非照射部の現像性が悪化する傾向がある。

【0190】(g) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤（以下「(g)成分」ともいう。次に本発明の電子線およびX線レジスト組成物に含有される(g)成分であるフッ素系界面活性剤とシリコン系界面活性剤について説明する。本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤のいずれか、あるいは両方を含有することができる。

【0191】これらの(g)成分として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることがで

100

き、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0192】(g)成分の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0.00001~2重量%、好ましくは0.0001~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0193】(h)本発明に使用されるその他の成分本発明の電子線およびX線レジスト組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0194】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0195】このフェノール化合物の好ましい添加量は(d)アルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0196】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することができる。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0197】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チ

(52)

101

オビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0198】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用することができる。

【0199】上記溶媒に上記(g)成分であるフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレ-

102

ト、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上を組み合わせることもできる。

【0200】本発明の電子線およびX線レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、直描または所定のマスクを通して照射し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0201】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0202】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0203】(本発明のポジ型電子線、X線レジスト組成物の合成例)

〔合成例1:ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体の合成〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)及びスチレンモノマー5.21g(0.05モル)をテトラヒドロフラン100mlに溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150mlに溶解した。

(53)

103

これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体を得た。

【0204】〔合成例2：樹脂例(b-21)の合成〕p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)及びメタクリル酸t-ブチル7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g

(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸t-ブチル)共重合体を得た。

【0205】〔合成3：樹脂例(b-3)の合成〕ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本管達社製VP-8000)10gをピリジン50mlに溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジ-t-ブチル3.63gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L/濃塩酸20gの溶液に滴下した。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例(b-3)が得られた。

【0206】〔合成4：樹脂例(b-33)の合成〕p-シクロヘキシルフェノール83.1g(0.5モル)を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムブロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)20g、4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、

104

乾燥すると樹脂例(b-33)が得られた。

【0207】樹脂例(b-4)、(b-28)、(b-30)も対応する幹ポリマーとビニルエーテルを用いて、同様の方法により合成した。

【0208】〔溶解阻止剤化合物の合成例-1：化合物例16の合成〕1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びプロモ酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮、精製し、化合物例16(Rは全て-CH₂COOC(CH₃)₂C₆H₅基)70gを得た。

【0209】〔溶解阻止剤化合物の合成例-2：化合物例41の合成〕1,3,3,5-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン44gをN,N-ジメチルアセトアミド250mlに溶解させ、これに炭酸カリウム70.7g、次いでプロモ酢酸t-ブチル90.3gを加え120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、得られた粘稠物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例41(Rはすべて-CH₂COOC₄H₉(t))が87g得られた。

【0210】〔溶解阻止剤化合物の合成例-3：化合物例43の合成〕 α , α , α' , α' , α'' , α'' , -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリエチルベンゼン20gをジエチルエーテル400mlに溶解させた。この溶液に窒素雰囲気下で3,4-ジヒドロ-2H-ピラン42.4g、触媒量の塩酸を加え、24時間還流した。反応終了後少量の水酸化ナトリウムを加えた後ろ過した。ろ液を濃縮し、これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例43(RはすべてTHP基)が55.3g得られた。

【0211】実施例1~26、比較例1~3
下記表1~2に示した成分を表1~2に示す溶剤8.2gに溶解させ、これを0.1 μ mのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。このように調製された樹脂組成物につき、下記方法により電子線照射によるレジストの画像性能を評価した。

【0212】表中の(C)溶解阻止剤における(C-1)、(C-2)は、下記の通りである。

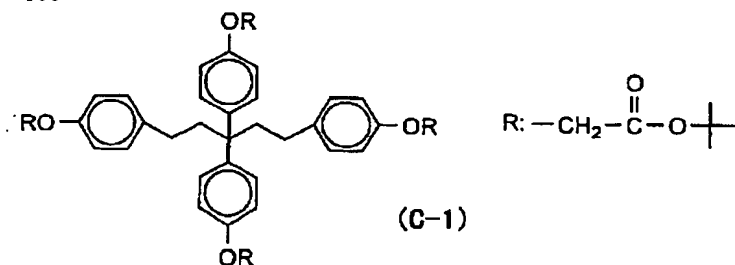
【0213】

【化64】

(54)

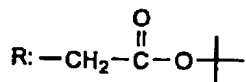
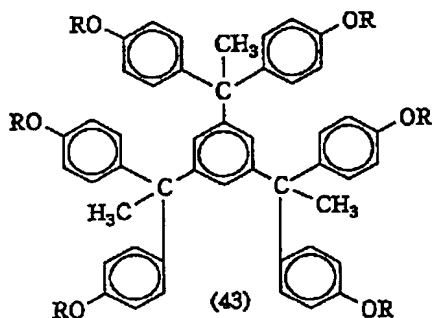
105

106



【0214】

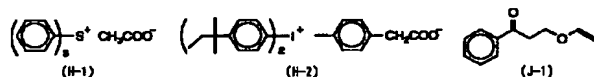
【化65】



【0215】表中のその他の成分は、下記の通りである。

【0216】

【化66】



【0217】表中の(F)塩基性化合物は、以下の通りである。

(1) : 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

(2) : 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

(3) : トリ-n-ブチルアミン

(4) : N-ヒドロキシエチルピペリジン

【0218】表中の(G)界面活性剤は、以下の通りである。

W-1 : メガファックF176 (大日本インキ(株)製)

W-2 : メガファックR08 (大日本インキ(株)製)

W-3 : ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製)

W-4 : トロイズルS-366 (トロイケミカル(株)製)

【0219】表中の溶剤は、以下の通りである。

10 PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル(1-メトキシ-2-プロパノール)

EL : 乳酸エチル

EEP : エトキシプロピオン酸エチル

BL : γ-ブチロラクトン

CH : シクロヘキサノン

【0220】使用したバインダー樹脂の組成、物性等は以下の通りである。

20 (b-3) : p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシカルボキシスチレン共重合体(モル比: 80/20)、重量平均分子量13000、分子量分布(Mw/Mn) 1.4

(b-4) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン共重合体(モル比: 70/30)、重量平均分子量12000、分子量分布(Mw/Mn) 1.3

(b-21) : p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体(モル比: 70/30)、重量平均分子量16000、分子量分布(Mw/Mn) 2.0
30 (b-22) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-t-ブトキシエトキシ)スチレン共重合体(モル比: 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布(Mw/Mn) 1.1

(b-28) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェネチルオキシエトキシ)スチレン共重合体(モル比: 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布(Mw/Mn) 1.2

(b-30) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フェノキシエトキシエトキシ)スチレン共重合体(モル比: 85/15)、重量平均分子量13000、分子量分布(Mw/Mn) 1.2
40

(PHS) : ポリ-p-ヒドロキシスチレン(日本曹達(株)製、商品名VP-15000)

(PHS/St : 合成例1で合成したもの) : p-ヒドロキシスチレン/スチレン(モル比: 80/20)、重量平均分子量26000、分子量分布(Mw/Mn) 1.9

【0221】

50 【表1】

(55)

107

108

実施例	(a1)成分	(a2)成分	(b)樹脂	(c)成分	その他成分	(f) 塩基性化合物	(g) 界面活性剤	溶 剤
1	(PAG6-2) 0.2g	(I-1) 0.3g	(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
2	(PAG6-6) 0.1g	(I-1) 0.3g	(A-7) 10g			(2) 0.025g	(W-2) 0.03g	PGMEA
3	(PAG6-9) 0.2g	(I-1) 0.4g	(A-14) 10g			(3) 0.025g	(W-3) 0.03g	PGMEA
4	(PAG6-8) 0.2g	(I-9) 0.2g	(A-16) 10g			(4) 0.025g	(W-4) 0.03g	PGMEA
5	(PAG6-16) 0.5g	(I-15) 0.2g	(A-25) 10g		(H-1) 0.5g	(1) 0.03g	(W-1) 0.03g	PGMEA
6	(PAG6-17) 0.3g	(I-15) 0.5g	(A-36) 10g			(2) 0.05g	(W-4) 0.03g	PGMEA
7	(PAG6-26) 0.6g	(I-15) 0.1g	(A-38) 10g			(2) 0.02g	(W-2) 0.03g	PGMEA
8	(PAG6-22) 0.3g	(II-1) 0.4g	(A-41) 10g			(2) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
9	(PAG6-21) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-43) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
10	(PAG6-25) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-48) 9g	(C-2) 1g		(1) 0.025g	(W-4) 0.03g	EL/EOP=8/2
11	(PAG6-16) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-49) 10g			(4) 0.015g	(W-2) 0.03g	EL/EOP=8/2
12	(PAG6-18) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-51) 10g			(3) 0.01g	(W-4) 0.05g	EL/EOP=8/2
13	(PAG6-20) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-3) 10g			(2) 0.02g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
14	(PAG6-2) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-7) 10g			(2) 0.025g	(W-4) 0.05g	EL/EOP=8/2
15	(PAG6-16) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-22) 10g			(1) 0.025g	(W-2) 0.03g	EL/EOP=8/2
16	(PAG6-2) 0.2g	(I-2) 0.1g	(A-25) 10g			(1) 0.025g	(W-2) 0.03g	CH
17	(PAG6-28) 0.2g	(PAG4-5) 0.2g	(A-36) 10g			(4) 0.005g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
18	(PAG6-29) 0.2g	(PAG4-3) 0.5g	(A-38) 10g			(3) 0.005g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
19	(PAG6-30) 0.2g	(PAG4-17) 0.4g	(A-41) 10g		(H-1) 0.5g		(W-2) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
20	(PAG6-31) 0.2g	(PAG4-32) 0.5g	(A-43) 10g		(H-2) 0.5g		(W-3) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
21	(PAG6-28) 0.2g	(PAG3-16) 0.2g	(A-35) 10g			(1) 0.025g (2) 0.025g	(W-4) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
22	(PAG6-29) 0.2g	(PAG3-21) 0.2g	(A-48) 9g		(J-1) 0.5g	(3) 0.005g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2

【0222】

* * 【表2】

実施例	(a1)成分	(a2)成分	(b)樹脂	(c)成分	その他成分	(f) 塩基性化合物	(g) 界面活性剤	溶 剤
23	(PAG6-30) 0.2g	(I-9)と(II-1)の 混合物 0.2g	p-PHS 7.5g	(C-2) 2.5g		(2) 0.1g	(W-4) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
24	(PAG6-2) 0.2g	(I-1) 0.5g	m-PHS 9g	(C-1) 1g	(H-2) 0.5g	(1) 0.06g	(W-2) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
25	(PAG6-16) 0.2g	(II-1) 0.5g	p-PHS 8.5g	(C-1) 1g	(J-1) 0.5g	(1) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA/BL=8/2
26	(PAG6-27) 0.4g	(III-1) 0.3g	PHS/ST 9g	(C-2) 1g		(1) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA
比較例								
1	—	(I-1) 0.3g	(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
2	(PAG6-2) 0.2g		(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
3								

【0223】A. 電子線照射評価

(評価方法) 感光性樹脂組成物をスピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で60秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.8μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、電子線描画装置（加速電圧50keV、ビーム径0.20μm）で照射し、照射後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたラインアンドスペースパターンの形成されたサンプルを、走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像力、PCDを評価した。

【0224】(感度評価法) 感度は0.18μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法) 解像力は0.18μmのラインアンド

スペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0225】(PCDの評価法) 上記の方法により得られたレジスト膜を電子線描画装置内で高真空下120分間放置したのち、同様の方法によりレジストパターンを形成した。上記感度評価法により求めた照射量（この場合はレジスト膜形成後高真空下120分間放置はなく、直ちに照射）と同一の照射量における限界解像力を測定した。この限界解像力と上記で得られた限界解像力が近い値を示すもの程、PCD安定性が良好である。

【0226】

【表3】

(56)

109

実施例	解像力(μm)	PCD(μm)
1	0.11	0.11
2	0.11	0.11
3	0.11	0.11
4	0.10	0.10
5	0.10	0.10
6	0.10	0.10
7	0.10	0.10
8	0.115	0.115
9	0.115	0.115
10	0.115	0.115
11	0.115	0.115
12	0.115	0.115
13	0.11	0.11
14	0.11	0.11
15	0.10	0.10
16	0.10	0.10
17	0.10	0.10
18	0.10	0.10
19	0.10	0.10
20	0.11	0.11
21	0.11	0.11
22	0.115	0.115
23	0.115	0.115
24	0.15	0.15
25	0.10	0.10
26	0.115	0.115
比較例 1	0.115	0.14
比較例 2	0.115	0.15

【0227】表3に示された結果から以下のことが明らかである。本発明のポジ型電子線レジスト組成物は、高*

110

* 解像力で、露光マージン、焦点深度が良好である。更に、実施例1～26について、パターンプロファイルについて評価したところ、全てにおいて、プロファイルは良好であった。しかし、比較例についても同様に評価したところ、逆テーパプロファイルになった。

【0228】B. X線照射評価

表1～2の実施例15～22に示した成分を0.1 μm のテフロンフィルターによりろ過してレジスト液を調整した。これをスピナーにより、ヘキサメチルジシ
10 ラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.35 μm のレジスト膜を形成した。

【0229】このレジスト膜をX線等倍照射装置(XRS-200、ギャップ値20 μm)で照射し、照射後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウム
20 ヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水でリンスした後乾燥した。このようにして形成されたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターンについて走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像力を評価した。

【0230】(感度評価法)感度は0.18 μm のコンタクトホールパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法)解像力は0.18 μm のコンタクトホールパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0231】

【表4】

実施例(EB)	感度(mJ/cm ²)	解像力(μm)	プロファイル
15	30	0.08	矩形
16	40	0.09	矩形
17	60	0.10	矩形
18	50	0.10	矩形
19	60	0.09	矩形
20	70	0.09	矩形
21	90	0.10	矩形
22	70	0.10	矩形

【0232】結果より、本発明のレジスト組成物はX線照射評価においても高感度、高解像力であることがわかる。

【0233】次に、本発明のネガ型電子線およびX線レジスト組成物の実施例について記載する。

(本発明のネガ型電子線、X線レジスト組成物の合成例)

1. 構成素材の合成例

(1) アルカリ可溶性樹脂

1) 5-ビニル-1, 3-ベンゾジオキソール14.8g、4-ヒドロキシスチレン108.1gを乾燥THF 270mlに加えた後、窒素気流下70℃に加熱し

た。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂(P-1)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で17,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.15であった。

2) 上記と同様の方法により樹脂(P-2)から樹脂(P-5)、(P-9)、(P-11)、(P-7)前駆体を得た。

(57)

111

【0234】3) 5-ビニル-1, 3-ベンゾジオキソール148.2gを乾燥THF270mlに加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂を得た。得られた樹脂のうち30gを1, 2-ジクロロエタン300mlに溶解した。窒素気流下、3臭化ホウ素-メチルスルフィド錯体の塩化メチレン溶液を適量加え、4時間加熱還流した後、冷却した。反応中一定時間毎に少量サンプリングして、メタノールを加えてポリマーを取り出し、¹³C-NMRで分解率をモニターする予備実験により反応時間を決めた。反応液にメタノールを加え、反応液を濃縮した。残さにアセトン/メタノールを加えて再溶解し、脱気した水に注いで析出した粉体をろ過して集め、減圧乾燥して樹脂(P-3)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で14,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.21であった。

4) 上記と同様の方法で、樹脂(P-4)を得た。

【0235】5) 4-ビニルカテコールを常法により、イミダゾール、*t*-ブチルジメチルシリルクロリドを用いて保護したモノマー218.8g、5-ビニル-1, 3-ベンゾジオキソール29.6g、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン44.1g、を乾燥THF270mlに加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂を得た。得られた樹脂を常法によりフッ素イオンで処理し、脱保護して樹脂(P-6)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で16,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.30であった。

6) 上記と同様の方法で、樹脂(P-8)及び樹脂(P-10)を得た。

【0236】7) 上記1)と同様な方法で得られた前

112

駆体ポリマー20gを乾燥THF80mlに溶解した。 β -シクロヘキシルエチルビニルエーテル1.4g、*p*-トルエンスルホン酸10mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを加えた。反応液を水に注いで析出した粉体をろ過して集め、減圧乾燥し樹脂(P-7)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で19,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.20であった。

【0237】8) 4-ヒドロキシスチレンを常法により、イミダゾール、*t*-ブチルジメチルシリルクロリドを用いて保護したモノマー211.0g(0.9mol)、5-ビニル-1, 3-ベンゾジオキソール14.8g(0.1mol)、脱気乾燥THF270mlを用い、封管中-78℃で12mmolの*s*-ブチルリチウムを用い、ガラスシールを破って反応を開始させた。3時間反応させた後、脱気したメタノールで反応を終了させた。大量のヘキサン中に投入し、析出した粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂を得た。得られた樹脂を常法によりフッ素イオンで処理し、脱保護して樹脂(P-14)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で10,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=1.10であった。

9) 上記と同様の方法で、樹脂(P-15)を得た。

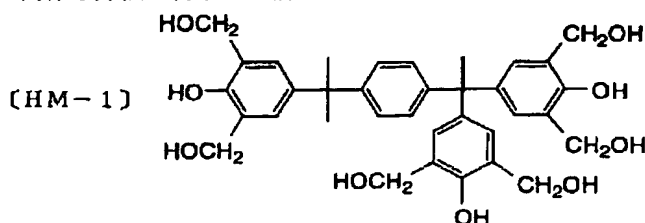
【0238】(2) 架橋剤

架橋剤[HM-1]の合成

1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Trisp-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体[HM-1]の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0239】

【化67】

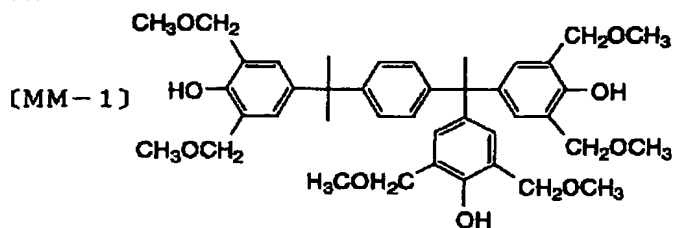


(58)

113

【0240】架橋剤〔MM-1〕の合成

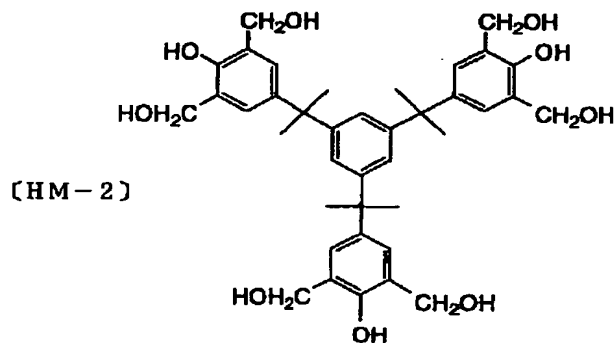
上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加*



【0242】さらに、同様に以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0243】

【化69】



114

*えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0241】

【化68】

【0244】

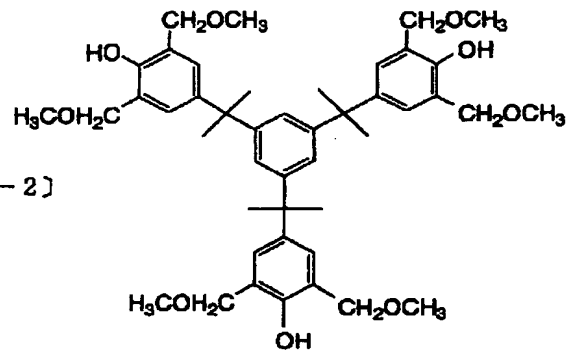
【化70】

(59)

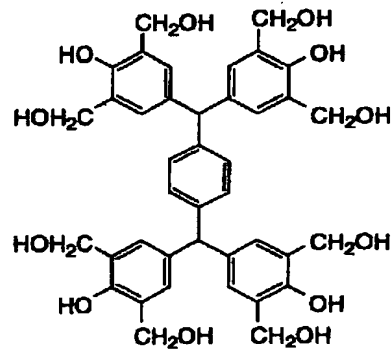
115

116

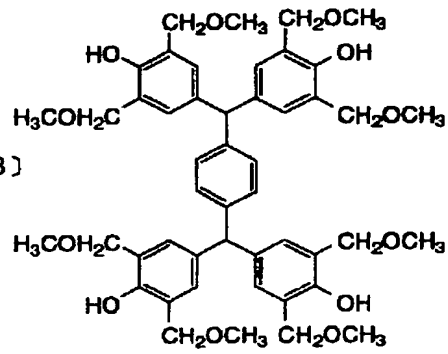
[MM-2]



[HM-3]



[MM-3]



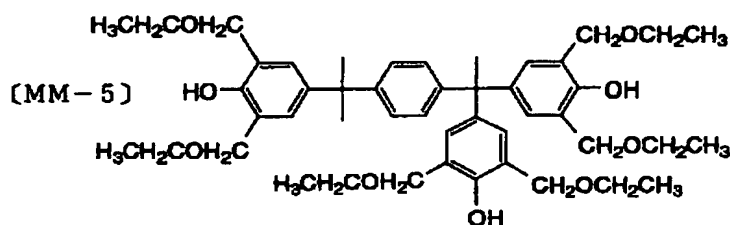
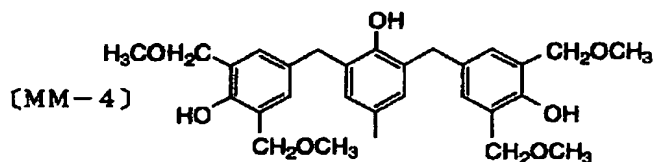
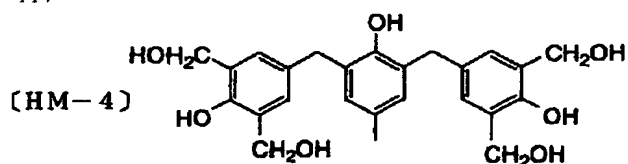
[0245]

[化71]

(60)

117

118



【0246】2. 実施例〔実施例、比較例〕

(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較用化合物を用いて、下記表5に示す組成で固形分濃度12%のフォトリソ組成物の溶液を調整した。各試料溶液を0.1μmのフィルターで濾過したのち、スピン*

* コーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0247】

【表5】

実施例	(a1)成分	(a2)成分	樹脂 (10.0g)	架橋剤	塩基性化合物	界面活性剤 (0.0003g)	溶剤
2-1	(PAG6-2) 0.1g	(I-1) 0.5g	P-1	(MM-1) 1.5g	—	W-1	PGMEA
2-2	(PAG6-8) 0.25g	(III-1) 0.25g	P-2	(MM-3) 2.5g	—	W-1	PGMEA
2-3	(PAG6-9) 0.2g	(I-9) 0.3g	P-3	(MM-4) 2.0g	(1) 0.01g	W-1	PGMEA
2-4	(PAG6-8) 0.5g	(I-1) 0.1g (PAG4-32) 0.2g	P-4	(MM-2) 2.0g	(1) 0.02g	W-2	PGMEA/PGME=8/2
2-5	(PAG6-18) 0.3g	(I-15) 0.2g	P-5	(MM-5) 2.0g	(1) 0.001g	W-2	EL/EEP=8/2
2-6	(PAG6-28) 0.5g	(II-1) 0.05g (PAG4-3) 0.05g	P-6	(HM-1) 2.0g	(2) 0.1g	W-2	EL/EEP=8/2
2-7	(PAG6-22) 0.6g	(II-1) 0.1g	P-7	(MM-1) 2.0g	(2) 0.01g	W-2	PGMEA/PGME=8/2
2-8	(PAG6-21) 0.1g	(I-1) 0.6g	P-8	(MM-1) 3.0g	(2) 0.01g	W-2	PGMEA/BL=8/2
2-9	(PAG6-25) 0.3g	(I-9)と(II-1)の混合物 0.3g	P-9	(MM-3) 1.5g	(2) 0.01g	W-3	PGMEA
2-10	(PAG6-17) 0.4g	(I-1) 0.2g (II-1) 0.2g	P-10	(MM-3) 2.5g	(2) 0.01g	W-3	PGMEA
2-11	(PAG6-18) 0.05g	(PAG4-3) 0.7g	P-11	(MM-1) 2.0g	(3) 0.005g	W-4	PGMEA
2-12	(PAG6-28) 0.1g	(PAG4-17) 0.1g	P-12	(CL-2) 3.0g	(3) 0.02g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-13	(PAG6-28) 0.2g	(PAG4-5) 0.2g	P-13	(HM-1) 1.5g (CL-3) 0.5g	(3) 0.01g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-14	(PAG6-30) 0.4g	(PAG4-32) 0.2g	P-7	(MM-1) 2.0g (CL-1) 2.0g	(4) 0.005g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-15	(PAG6-31) 0.25g	(PAG3-16) 0.25g	P-10	(CL-2) 2.5g	(4) 0.02g	W-4	PGMEA/PGME=8/2
2-16	(PAG6-27) 0.5g	(PAG3-21) 0.5g	P-1	(CL-3) 2.5g	(1) 0.005g (2) 0.005g	W-4	PGMEA
比較例 2-1	(PAG6-2) 0.1g	—	P-1	(MM-1) 1.5g	—	W-1	PGMEA
比較例 2-2	—	(III-1) 0.25g	P-2	(MM-3) 2.5g	—	W-1	PGMEA

【0248】表5において使用した略号は下記の内容を示す。

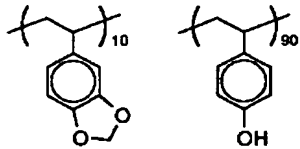
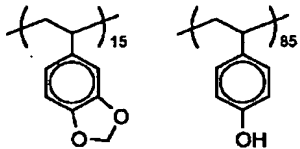
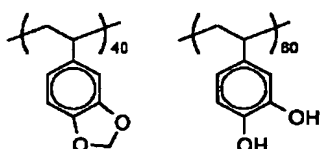
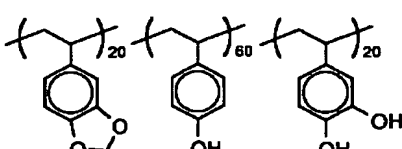
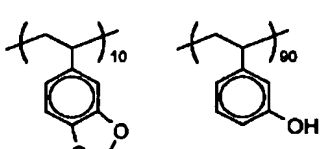
<樹脂>

【0249】

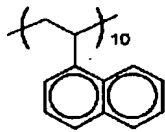
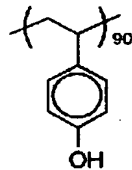
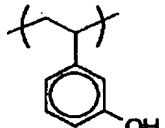
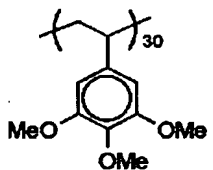
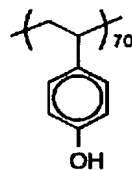
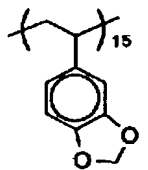
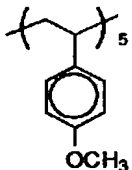
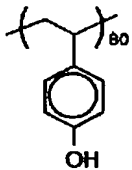
【化72】

(61)

120

119		Mw	Mw/Mn	[0 2 5 0] [化 7 3]
P-1				
		17,000	2.15	
P-2		15,500	1.97	
				
P-3		14,000	2.21	
				
P-4		15,000	2.05	
				
P-5		18,000	1.80	
				

(62)

121	Mw	122 Mw/Mn
P-6		
 	16,000	2.30
P-7		
	19,000	2.2
P-8		
 	21,000	2.10
P-9		
  	23,000	2.30

【0251】

【化74】

(63)

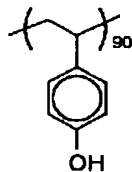
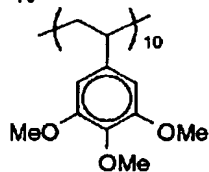
123

124

Mw

Mw/Mn

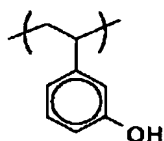
P-10



15,000

1.95

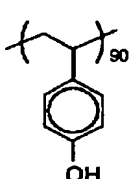
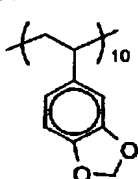
P-11



12,000

1.2

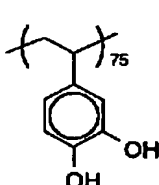
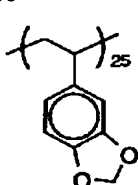
P-14



10,000

1.10

P-15



9,000

1.07

【0252】

P-12: ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (日本曹達(株)製、商品名 VP-8000)

Mw 10,000 Mw/Mn = 1.2

P-13: ノボラック樹脂・

m-クレゾール/p-クレゾール = 45/55 (モル比)

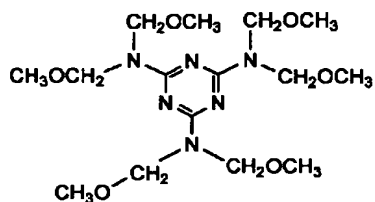
Mw 6,500

【0253】

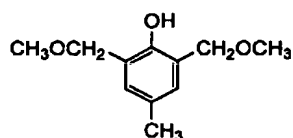
【化75】

(架橋剤)

CL-1:

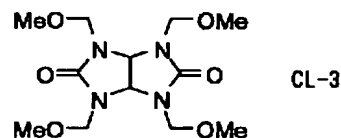


CL-2:



【0254】

【化76】



【0255】A. 電子線照射評価

(評価方法) このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧 50 KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ 110℃の真空吸着型ホットプレートで 60 秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で 60 秒間浸漬し、30 秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察し、解像力、露光マージン、焦点深度を評価した。性能評価結果を表 6 に示

(64)

125

した。

【0256】(感度評価法)感度は0.16 μ mのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法)解像力は0.16 μ mのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0257】(PCDの評価法)上記の方法により得られたレジスト膜を電子線描画装置内で高真空下120分*

126

*間放置したのち、同様の方法によりレジストパターンを形成した。上記感度評価法により求めた照射量(この場合はレジスト膜形成後高真空下120分間放置はなく、直ちに照射)と同一の照射量における限界解像力を測定した。この限界解像力と上記で得られた限界解像力が近い値を示すもの程、PCD安定性が良好である。

【0258】

【表6】

実施例	感度(μ C/cm ²)	解像力(μ m)	PCD(μ m)
2-1	5	0.09	0.09
2-2	3	0.11	0.11
2-3	13	0.12	0.12
2-4	10	0.11	0.11
2-5	11	0.10	0.10
2-6	15	0.11	0.11
2-7	11	0.10	0.10
2-8	17	0.12	0.12
2-9	16	0.13	0.13
2-10	15	0.11	0.11
2-11	16	0.12	0.12
2-12	20	0.15	0.15
2-13	22	0.16	0.16
2-14	19	0.15	0.15
2-15	24	0.14	0.14
2-16	25	0.15	0.15
比較例 2-1	35	0.20	0.25
比較例 2-2	19	0.16	0.23

【0259】〔評価結果の説明〕表6の結果に示すように、2種の酸発生剤を組合せた本発明のレジスト組成物は、より高感度、高解像力で、特にそれぞれの酸発生剤を単独で用いた比較例のレジスト組成物と比べて、PCD

30

が良好である。
【0260】更に、実施例2-1～2-16について、パターンプロファイルについて評価したところ、全てにおいて、プロファイルは良好であった。しかし、比較例についても同様に評価したところ、テーパプロファイルになった。

【0261】また、上記樹脂(P-14)及び(P-15)を用いて、その他は上記実施例2-10と同様の方法で評価した。その結果、樹脂(P-14)及び(P-15)を用いた場合も、実施例2-10と同様の著しい

40

効果が得られた。
【0262】B. X線照射評価

表5の実施例2-1～2-5に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10.2gに溶解させ、これを0.1 μ mのテフロンフィルターによりろ過してレジスト液を調整した。これをスピンコーターにより、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.35 μ mのレジスト膜を形成した。

【0263】このレジスト膜をX線等倍照射装置(XRS-200、ギャップ値20 μ m)で照射し、照射後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水でリンスした後乾燥した。このようにして形成されたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターンについて走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像力を評価した。

【0264】(感度評価法)感度は0.18 μ mのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法)解像力は0.18 μ mのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0265】

【表7】

実施例	感度(mj/cm ²)	解像力(μ m)
2-1	40	0.09
2-2	58	0.10
2-3	62	0.10
2-4	50	0.09
2-5	38	0.08

50

【0266】結果より、本発明のレジスト組成物はX線

(65)

127

照射評価においても高感度、高解像力であることがわかる。

【0267】

128

【発明の効果】本発明の電子線、X線レジスト組成物により、高感度、高解像力であり、更にPCDが良好な電子線、X線レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

G 0 3 F 7/032

G 0 3 F 7/032

7/038

6 0 1

7/038

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16
 AC05 AC06 AD01 AD03 BE00
 BE07 BE10 BG00 CB52 CC20
 FA03 FA12 FA17
 4J002 BC061 BC071 BC072 BC121
 BC122 BE022 BG012 BG051
 BG052 BH011 BH021 CC042
 CC112 EB106 EE037 EE047
 EJ017 EJ018 EJ037 EJ047
 EL097 EV077 EV207 EV227
 EV246 EV256 EV296 FD148
 FD206 FD207 GP03